

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
 INSTITUT NATIONAL  
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
 PARIS

(11) N° de publication :  
 (à n'utiliser que pour les  
 commandes de reproduction)

2 819 429

(21) N° d'enregistrement national : 01 00480

(51) Int Cl<sup>7</sup> : B 01 F 17/52, C 08 G 81/02, A 61 K 7/50, 7/075

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 15.01.01.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

(72) Inventeur(s) : L ALLORET FLORENCE.

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 19.07.02 Bulletin 02/29.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : BREVALEX.

(54) EMULSIONS ET COMPOSITIONS MOUSSANTES CONTENANT UN POLYMERÉ COMPRENANT DES UNITES HYDROSOLUBLES ET DES UNITES A LCST, NOTAMMENT POUR DES APPLICATIONS COSMÉTIQUES.

(57) L'invention concerne des émulsions et compositions moussantes contenant un polymère comprenant des unités hydrosolubles et des unités à LCST, notamment pour des applications cosmétiques.

Selon l'invention, on utilise dans ces compositions un polymère dont les unités à LCST présentent dans l'eau une température de démersion de 5 à 40°C à une concentration massique de 1%, pour abaisser la tension superficielle ou interfaciale de l'eau et favoriser la production de mousse ou d'émulsion.

*Pas d'éq.  
(p.é traduction?)*

FR 2 819 429 - A1



EMULSIONS ET COMPOSITIONS MOUSSANTES CONTENANT  
UN POLYMERÉ COMPRENANT DES UNITÉS HYDROSOLUBLES  
ET DES UNITÉS A LCST, NOTAMMENT POUR DES APPLICATIONS  
COSMÉTIQUES

5

DESCRIPTION

**Domaine technique**

La présente invention concerne une nouvelle utilisation de polymères comprenant des unités hydrosolubles et des unités à LCST, en particulier dans des émulsions et compositions moussantes notamment cosmétiques.

15 **Etat de la technique antérieure**

Des polymères comportant des unités hydrosolubles et des unités à LCST ont été décrits dans les documents suivants : D. HOURDET et al., *Polymer*, 1994, vol. 35, n°12, pages 2624 à 2630 [1] ; F. L'ALLORET et al., *Coll. Polym. Sci.*, 1995, vol. 273, n°12, pages 1163-1173, [2] ; F. L'ALLORET et al., *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 1997, vol. 52, n°2, pages 117-128 [3] ; EP-A-0 583 814 [4] et EP-A-0 629 649 [5].

25 Comme il est décrit dans ces documents, ces polymères comportent des unités hydrosolubles et des unités à LCST qui présentent dans l'eau une température inférieure critique de démixtion. Ainsi, ces unités à LCST sont des unités dont la solubilité dans l'eau est modifiée au-delà d'une certaine température. Il s'agit 30 d'unités présentant une température de démixtion par chauffage (ou point de trouble) définissant leur zone

de solubilité dans l'eau. La température de démixtion minimale obtenue en fonction de la concentration en polymère est appelée "LCST" ("Lower Critical Solution Temperature"). Pour chaque concentration en polymère, 5 une température de démixtion par chauffage est observée ; elle est supérieure à la LCST qui est le point minimum de la courbe. En dessous de cette température, le polymère est soluble dans l'eau, au-dessus de cette température, le polymère perd sa 10 solubilité dans l'eau.

Aussi, ces polymères présentent des propriétés de gélification de l'eau provoquées par une augmentation de la température. Ces propriétés peuvent être mises à profit en vue d'applications dans le domaine pétrolier, 15 comme il est décrit dans les documents [4] et [5].

WO-A-95/24430 [6] décrit également des copolymères comportant des unités à LCST et des unités sensibles au pH, qui présentent des propriétés de gélification en température. Ces copolymères, sont utilisés pour le 20 relargage contrôlé de principes actifs dans le domaine pharmaceutique et dans le domaine cosmétique, sous forme de particules solides ou dans des formulations telles que des liquides, des gels ou des pommades. Les gels obtenus avec ces copolymères sont opaques et ont 25 une LCST, contrairement aux polymères de l'invention qui comportent des unités LCST mais dont le comportement global n'est pas de type LCST et qui conduisent à des gels transparents.

US-A-5,939,485 [7] et WO 97/00275 [8] décrivent des 30 systèmes polymères à gélification réversible comprenant un composant sensible capable d'agrégation en réponse à

un changement dans un stimulus extérieur et un composant structural. Le stimulus extérieur peut être la température. Le composant sensible peut être un copolymère bloc tel qu'un Poloxamer, par exemple un 5 Pluronic®, qui s'agrège au niveau microscopique au-delà d'une température critique ne correspondant pas à une LCST. On peut aussi utiliser comme composant sensible un tensio-actif non ionique. Ces polymères ont des propriétés de gélification par chauffage et ils peuvent 10 être utilisés dans le domaine pharmaceutique pour la délivrance de médicaments et dans de nombreux autres domaines y compris le domaine des cosmétiques. L'exemple 34 de WO 97/00275 [8] illustre des 15 formulations cosmétiques comprenant le système poloxamer-dérivé acrylique avec addition de tensio-actifs non ioniques, anioniques et cationiques.

Dans ces formulations, le composant sensible du système polymère a un comportement différent de celui d'unités à LCST lors du chauffage. Ainsi, lorsqu'on le 20 chauffe à environ 30-40°C, il présente une température de micellisation, c'est-à-dire une agrégation à l'échelle microscopique, puis lorsqu'on le chauffe davantage, une température de LCST supérieure. Cette LCST correspond à une agrégation à l'échelle 25 macroscopique entre les macromolécules. Il est expliqué dans WO-A-97/00275 [8] aux pages 16 et 17, que la gélification et la LCST sont observées à des températures qui diffèrent d'environ 70°C. Ceci montre que ces polymères sont différents de ceux de notre 30 demande.

On connaît encore par le document WO-A-98/48768 [9] des compositions cosmétiques utilisant un système polymère à thermogélification réversible, comprenant l'acide polyacrylique et un poloxamer. Ce polymère est 5 donc différent des polymères de l'invention.

WO-A-00/35961 [10] décrit la préparation de polymères ayant des propriétés d'épaississement en température par polymérisation en émulsion et l'utilisation de ces polymères dans des compositions 10 pharmaceutiques et cosmétiques. Ces polymères peuvent être des copolymères ayant des unités hydrosolubles et des unités à LCST à base d'oxyde d'alkylène. Il est prévu d'ajouter des tensio-actifs non ioniques aux polymères pour renforcer leurs propriétés thermo-15 épaisissantes.

Ainsi, il ressort de ces documents que des polymères comportant des unités hydrosolubles et des unités à LCST ont des propriétés thermogélifiantes ou thermo-épaisissantes.

20

#### **Exposé de l'invention**

Selon l'invention, on a découvert que des polymères comprenant des unités hydrosolubles et des unités à LCST, les unités à LCST présentant dans l'eau 25 une température de démixtion de 5 à 40°C à une concentration massique de 1% dans l'eau, présentaient de plus la propriété avantageuse d'abaisser la tension superficielle ou la tension interfaciale de l'eau, et de pouvoir être utilisés de ce fait pour la fabrication 30 de compositions moussantes et d'émulsions.

Aussi, l'invention a pour objet l'utilisation d'un polymère comprenant des unités hydrosolubles et des unités à LCST, les unités à LCST présentant dans l'eau une température de démixtion de 5 à 40°C à une 5 concentration massique de 1% dans l'eau, pour abaisser la tension superficielle ou la tension interfaciale de l'eau.

Selon une caractéristique avantageuse de l'invention, l'abaissement de la tension superficielle 10 ou de la tension interfaciale de l'eau est d'au moins 15 mN/m pour une concentration massique en polymère dans l'eau de 0,1% dans la gamme de température allant de 5 à 80°C.

Par ailleurs, cet effet d'abaissement de la 15 tension superficielle ou de la tension interfaciale de l'eau est renforcé lorsque la température devient supérieure à la température de démixtion des unités à LCST. Dans ce cas, l'abaissement de la tension superficielle ou de la tension interfaciale de l'eau 20 est d'au moins 20 mN/m pour une concentration massique en polymère dans l'eau de 0,1% lorsque la température est supérieure à la température de démixtion des unités à LCST à cette concentration.

Ces propriétés interfaciales des polymères 25 comprenant des unités hydrosolubles et des unités à LCST peuvent être mises à profit pour la fabrication de mousses ou d'émulsions huile-dans-eau ou multiple eau-dans huile-dans eau (E/H/E), sans tensio-actif ou contenant une très faible teneur en tensio-actif.

30 Les mousses sont des dispersions de bulles de gaz, en particulier d'air, dans une phase continue aqueuse.

Dans les compositions cosmétiques nettoyantes, la stabilisation de ces bulles est assurée par des tensio-actifs dont la concentration massique varie de 5% à 20%. Ces espèces amphiphiles de faible masse molaire 5 ( $M < 2000$  g/mole) présentent le désavantage d'avoir un caractère relativement agressif vis-à-vis de la peau.

Les émulsions huile-dans-eau (H/E) sont des dispersions de globules huileux dans une phase continue aqueuse. La stabilisation des émulsions cosmétiques H/E 10 ou des émulsions multiples E/H/E peut être assurée par des espèces amphiphiles de différentes natures :

- les tensio-actifs, se caractérisant par leur faible masse molaire ( $< 2000$  g/mole),
- les gélifiants amphiphiles de type microgels 15 tels que le Pemulen TR1 (Goodrich), et
- les dérivés diméthicone copolyols utilisés en présence d'huile siliconée.

Chacun de ces composés présente des limites d'utilisation :

- 20 - les tensio-actifs possèdent un caractère relativement agressif vis-à-vis de la peau ;
- les gélifiants amphiphiles de type microgels sont en nombre restreint et conduisent tous à 25 des textures gélifiées de même type,
- les dérivés diméthicone copolyols sont spécifiques aux huiles siliconées.

D'autre part, la stabilité des émulsions est généralement diminuée lorsque la température augmente, ce qui peut conduire à des phénomènes de déphasage lors 30 du stockage des émulsions en raison des variations de température.

Aussi, pour des applications cosmétiques, il est intéressant de disposer d'agents :

- permettant de stabiliser des mousses et émulsions cosmétiques, notamment sur une large gamme de température (5°C-80°C),
- 5 - peu agressifs pour la peau, et
- pouvant conduire à une large gamme de textures, fluides ou épaissees/gélifiées.

10 Selon l'invention, on a trouvé que les polymères comprenant des unités hydrosolubles et des unités à LCST présentant des températures de démixtion appropriées, permettaient d'obtenir des mousses et des émulsions sans tensio-actif ou en contenant une très 15 faible teneur, donc peu agressives pour la peau, stables dans la gamme de température allant de 5 à 80°C et pouvant conduire à une large gamme de textures.

Aussi, l'invention a également pour objet une composition moussante comprenant une phase aqueuse 20 contenant un polymère comprenant des unités hydrosolubles et des unités à LCST, les unités à LCST présentant dans l'eau une température de démixtion de 5 à 40°C à une concentration massique de 1% dans l'eau.

Elle concerne encore une émulsion huile-dans-eau 25 comprenant une phase aqueuse et une phase huileuse dispersée dans la phase aqueuse, dans laquelle la phase aqueuse comprend un polymère comprenant des unités hydrosolubles et des unités à LCST, les unités à LCST présentant dans l'eau une température de démixtion de 5 à 40°C à une concentration massique de 1% dans l'eau.

L'invention concerne aussi une émulsion eau-dans-huile-dans eau comprenant une émulsion eau-dans huile dispersée dans une phase aqueuse externe, dans laquelle la phase aqueuse externe 5 comprend un polymère comprenant des unités hydrosolubles et des unités à LCST, les unités à LCST présentant dans l'eau une température de démixtion de 5 à 40°C à une concentration massique de 1% dans l'eau.

Les polymères utilisés dans l'invention peuvent 10 être des polymères séquencés (ou blocs), ou des polymères greffés, qui comprennent, d'une part, des unités hydrosolubles et, d'autre part, des unités à LCST telles que définies ci-dessus.

Les polymères employés dans le cadre de 15 l'invention peuvent donc être des polymères séquencés, comprenant par exemple des séquences hydrosolubles alternées avec des séquences à LCST.

Ces polymères peuvent également se présenter sous la forme de polymères greffés dont le squelette est 20 formé d'unités hydrosolubles, porteur de greffons à LCST. Ces polymères peuvent également se présenter sous la forme de polymères greffés dont le squelette est formé d'unités à LCST, porteur de greffons hydrosolubles.

25 Ces structures peuvent être partiellement réticulées.

On précise que dans le présent texte, les termes "unité hydrosoluble" et "unité à LCST" n'incluent pas les groupes liant entre elles, d'une part, les unités hydrosolubles et, d'autre part, les unités à LCST, les 30 groupes de liaison étant issus de la réaction des sites

réactifs portés, d'une part, par des précurseurs des unités hydrosolubles et, d'autre part, par des précurseurs des unités à LCST.

Les unités hydrosolubles de ces polymères sont des 5 unités solubles dans l'eau, à une température de 5°C à 80°C, à raison d'au moins 10 g/l, de préférence d'au moins 20 g/l.

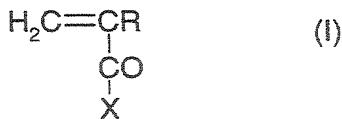
Toutefois, on entend également par unités hydrosolubles, des unités ne possédant pas 10 obligatoirement la solubilité ci-dessus mentionnée, mais qui en solution aqueuse à 1% en poids, de 5°C à 80°C, permettent l'obtention d'une solution macroscopiquement homogène et transparente, c'est-à-dire ayant une valeur de transmittance maximum 15 de la lumière, quelle que soit la longueur d'onde comprise entre 400 et 800 nm, à travers un échantillon de 1 cm d'épaisseur, d'au moins 85%, de préférence d'au moins 90%.

Ces unités hydrosolubles ne présentent pas de 20 température de démixtion par chauffage de type LCST.

Ces unités hydrosolubles peuvent être obtenues par polymérisation radicalaire de monomères vinyliques, ou par polycondensation, ou encore peuvent être constituées par des polymères naturels ou naturels 25 modifiés existants.

A titre d'exemple, on peut citer les monomères suivants, qui sont susceptibles d'être employés pour former lesdites unités hydrosolubles, seuls ou en mélange :

30 - l'acide (méth)acrylique ;  
- les monomères vinyliques de formule (I) suivante :



dans laquelle :

- R est choisi parmi H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ou -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, et
- X est choisi parmi :

5 - les oxydes d'alkyle de type -OR' où R' est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor) ; un groupement

10 sulfonique (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), sulfate (-SO<sub>4</sub><sup>-</sup>), phosphate (-PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>) ; hydroxy (-OH) ; amine primaire (-NH<sub>2</sub>) ; amine secondaire (-NHR<sub>1</sub>) ; tertiaire (-NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>) ou quaternaire (-N<sup>+</sup>R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>) avec R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié,

15 saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R' + R<sub>1</sub> + R<sub>2</sub> + R<sub>3</sub> ne dépasse pas 7 ; et

- les groupements -NH<sub>2</sub>, -NHR<sub>4</sub> et -NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub> dans lesquels R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> sont indépendamment l'un de l'autre

20 des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de R<sub>4</sub> + R<sub>5</sub> ne dépasse pas 7, lesdits R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> étant éventuellement substitués par un atome d'halogène

25 (iode, brome, chlore, fluor) ; un groupement hydroxy (-OH) ; sulfonique (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ; sulfate (-SO<sub>4</sub><sup>-</sup>) ; phosphate (-PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>) ; amine primaire (-NH<sub>2</sub>) ; amine secondaire (-NHR<sub>1</sub>) ; tertiaire (-NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>) et/ou quaternaire (-N<sup>+</sup>R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>) avec R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> étant, indépendamment l'un de l'autre,

un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de  $R_4 + R_5 + R_1 + R_2 + R_3$  ne dépasse pas 7 ;

- 5 - l'anhydride maléique ;
- l'acide itaconique ;
- l'alcool vinylique de formule  $CH_2=CHOH$  ;
- l'acétate de vinyle de formule  $CH_2=CH-OCOCH_3$  ;
- 10 - les N-vinylactames tels que la N-vinylpyrrolidone, la N-vinylcaprolactame et la N-butyrolactame ;
- les vinyléthers de formule  $CH_2=CHOR_6$  dans laquelle  $R_6$  est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 carbones ;
- 15 - les dérivés hydrosolubles du styrène, notamment le styrène sulfonate ;
- le chlorure de diméthyldiallyl ammonium ; et
- la vinylacétamide.

Parmi les polycondensats et les polymères naturels ou naturels modifiés susceptibles de constituer tout ou 20 partie des unités hydrosolubles, on peut citer :

- les polyuréthanes hydrosolubles,
- la gomme de xanthane, notamment celle commercialisée sous les dénominations Keltrol T et Keltrol SF par Kelco ; ou Rhodigel SM et Rhodigel 200 25 de Rhodia ;
- les alginates (Kelcosol de Monsanto) et leurs dérivés tels que l'alginate de propylène glycol (Kelcoloid LVF de Kelco) ;
- les dérivés de cellulose et notamment la 30 carboxyméthylcellulose (Aquasorb A500, Hercules),

l'hydroxypropylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose et l'hydroxyéthylcellulose quaternisée ;

5 - les galactomannanes et leurs dérivés, tels que la gomme Konjac, la gomme de guar, l'hydroxypropylguar, l'hydroxypropylguar modifié par des groupements méthylcarboxylate de sodium (Jaguar XC97-1, Rhodia), le chlorure de guar hydroxypropyl tri-méthyl ammonium.

On peut également citer la polyéthylène imine.

10 De préférence, les unités hydrosolubles ont une masse molaire allant de 1000 g/mole à 5 000 000 g/mole lorsqu'elles constituent le squelette hydrosoluble d'un polymère greffé.

15 Ces unités hydrosolubles ont de préférence une masse molaire allant de 500 g/mole à 100 000 g/mole lorsqu'elles constituent un bloc d'un polymère multiblocs ou bien lorsqu'elles constituent les greffons d'un polymère greffé ou en peigne.

20 On peut définir les unités à LCST des polymères utilisés dans l'invention, comme étant des unités dont la solubilité dans l'eau est modifiée au-delà d'une certaine température. Il s'agit d'unités présentant une température de démixtion par chauffage (ou point de trouble) définissant leur zone de solubilité dans l'eau. La température de démixtion minimale obtenue en 25 fonction de la concentration en polymère est appelée "LCST" (Lower Critical Solution Temperature). Pour chaque concentration en polymère, une température de démixtion par chauffage est observée ; elle est supérieure à la LCST qui est le point minimum de la 30 courbe. En dessous de cette température, le polymère

est soluble dans l'eau ; au dessus de cette température, le polymère perd sa solubilité dans l'eau.

Par soluble dans l'eau à la température  $T$ , on entend que les unités présentent une solubilité à  $T$ , 5 d'au moins 1 g/l, de préférence d'au moins 2 g/l.

La mesure de la LCST peut se faire visuellement : on détermine la température à laquelle apparaît le point de trouble de la solution aqueuse ; ce point de trouble se traduit par l'opacification de la solution, 10 ou perte de transparence.

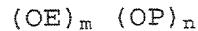
D'une manière générale, une composition transparente aura une valeur de transmittance maximum de la lumière, quelle que soit la longueur d'onde comprise entre 400 et 800 nm, à travers un échantillon 15 de 1 cm d'épaisseur, d'au moins 85%, de préférence d'au moins 90%.

La transmittance peut être mesurée en plaçant un échantillon de 1 cm d'épaisseur dans le rayon lumineux d'un spectrophotomètre travaillant dans les longueurs 20 d'onde du spectre lumineux.

Les unités à LCST des polymères utilisés dans l'invention peuvent être constituées d'un ou plusieurs des polymères suivants :

- les polyéthers tels que le poly oxyde 25 d'éthylène (POE), le poly oxyde de propylène (POP), les copolymères statistiques d'oxyde d'éthylène (OE) et d'oxyde de propylène (OP),
- le polyvinylméthyléther,
- le polyN-isopropylacrylamide et le polyN- 30 éthylacrylamide, et
- le polyvinylcaprolactame.

De préférence, les unités à LCST sont constituées de polyoxyde de propylène (POP)<sub>n</sub> avec n étant un nombre entier de 10 à 50, ou de copolymères statistiques d'oxyde d'éthylène (OE) et d'oxyde de propylène (OP), 5 représentés par la formule :



dans laquelle m est un nombre entier allant de 1 à 40, de préférence de 2 à 20, et n est un nombre entier allant de 10 à 60, de préférence de 20 à 50.

10 De préférence, la masse molaire de ces unités à LCST est de 500 à 5300 g/mole, notamment de 1500 à 4000 g/mole.

15 On a constaté que la répartition statistique des motifs OE et OP se traduit par l'existence d'une température inférieure critique de démixtion, au-delà de laquelle une séparation de phases macroscopique est observée. Ce comportement est différent de celui des copolymères (OE) (OP) à blocs, qui micellisent au delà d'une température critique dite de micellisation 20 (agrégation à l'échelle microscopique).

Les unités à LCST peuvent donc notamment être issues de copolymères statistiques d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, aminés, notamment monoaminés, diaminés ou triaminés. Parmi les unités à LCST 25 commercialement disponibles, on peut citer les copolymères vendus sous la dénomination Jeffamine par HUNTSMAN, et notamment la Jeffamine XTJ-507 (M-2005), la Jeffamine D-2000 et la Jeffamine XTJ-509 (ou T-3000).

30 Les unités à LCST peuvent également être issues de copolymères OE/OP statistiques à extrémités OH, tels

que ceux vendus sous la dénomination Polyglycols P41 et B11 par Clariant.

On peut aussi utiliser dans l'invention comme unités à LCST, les dérivés polymériques et 5 copolymériques N-substitués de l'acrylamide, ayant une LCST, ainsi que le polyvinyl caprolactame et les copolymères de vinylcaprolactame.

A titre d'exemples de dérivés polymériques N-substitués de l'acrylamide ayant une LCST, on peut 10 citer le poly N-isopropylacrylamide, le poly N-éthylacrylamide et les copolymères de N-isopropylacrylamide (ou de N-éthylacrylamide) et d'un monomère vinylique ayant la formule (I) donnée ci-dessus, ou d'un monomère choisi parmi l'anhydride 15 maléique, l'acide itaconique, la vinylpyrrolidone, le styrène et ses dérivés, le chlorure de diméthyldiallyl ammonium, la vinylacétamide, les vinyléthers et les dérivés de l'acétate de vinyle.

La masse molaire de ces polymères est de 20 préférence de 1 000 g/mole à 500 000 g/mole, de préférence de 2 000 à 50 000 g/mole.

La synthèse de ces polymères peut être réalisée par polymérisation radicalaire à l'aide d'un couple d'amorceurs tel que le chlorhydrate d'aminoéthanethiol, 25 en présence de persulfate de potassium, afin d'obtenir des unités LCST ayant une extrémité réactive aminée.

A titre d'exemples de copolymères de vinylcaprolactame, on peut citer les copolymères de vinyl caprolactame et d'un monomère vinylique ayant la 30 formule (I) donnée ci-dessus, ou d'un monomère choisi parmi l'anhydride maléique, l'acide itaconique, la

vinylpyrrolidone, le styrène et ses dérivés, le chlorure de diméthyldiallyl ammonium, la vinylacétamide, l'alcool vinylique, l'acétate de vinyle, les vinyléthers et les dérivés de l'acétate de vinyle.

La masse molaire de ces polymères ou copolymères de vinylcaprolactame est généralement de 1 000 g/mole à 500 000 g/mole, de préférence de 2 000 à 50 000 g/mol.

La synthèse de ces composés peut être réalisée par 10 polymérisation radicalaire à l'aide d'un couple d'amorceurs tel que le chlorhydrate d'aminothiol, en présence de persulfate de potassium, afin d'obtenir des unités LCST ayant une extrémité réactive aminée.

La proportion massique des unités à LCST dans le 15 polymère final est de préférence de 5% à 70%, notamment de 20% à 65%, et particulièrement de 30% à 60% en poids, par rapport au polymère final.

Comme défini précédemment, la température de démixtion desdites unités à LCST est de 5°C à 40°C, de 20 préférence elle est de 10°C à 35°C, pour une concentration massique dans l'eau, de 1% en poids desdites unités à LCST.

Les polymères employés dans le cadre de l'invention peuvent être aisément préparés par l'homme 25 du métier sur la base de ses connaissances générales, en utilisant des procédés de greffage, de copolymérisation ou de réaction de couplage.

Lorsque le polymère final se présente sous la forme d'un polymère greffé, notamment présentant un 30 squelette hydrosoluble avec des chaînes latérales à LCST, il est possible de le préparer par greffage des

unités à LCST ayant au moins une extrémité réactive, notamment aminée, sur un polymère hydrosoluble formant le squelette, portant au minimum 10% (en mole) de groupes réactifs tels que des fonctions acides carboxyliques. Cette réaction peut s'effectuer en 5 présence d'un carbodiimide tel que le dicyclohexylcarbodiimide ou le chlorhydrate de 1-(3-diméthylaminopropyl)-3-éthyl carbodiimide, dans un solvant tel que la N-méthylpyrrolidone ou l'eau.

10 Une autre possibilité pour préparer des polymères greffés consiste à copolymériser par exemple un macromonomère à LCST (chaîne à LCST précédemment décrite avec une extrémité vinylique) et un monomère vinylique hydrosoluble tel que l'acide acrylique ou les 15 monomères vinyliques ayant la formule (I).

20 Lorsque le polymère final se présente sous la forme d'un polymère à blocs, il est possible de le préparer par couplage entre des unités hydrosolubles et des unités à LCST, ces unités ayant à chaque extrémité des sites réactifs complémentaires.

25 Dans le cas des procédés de greffage et des procédés de couplage, les sites réactifs des unités à LCST peuvent être des fonctions amines notamment monoamines, diamines ou triamines, et des fonctions OH. Dans ce cas, les sites réactifs des unités hydrosolubles peuvent être des fonctions acides carboxyliques.

30 Comme on l'a vu précédemment, les compositions moussantes de l'invention comportent une phase aqueuse contenant un polymère comprenant des unités hydrosolubles et des unités à LCST, tel que

défini ci-dessus. Généralement, la concentration massique en polymère de la phase aqueuse est égale ou inférieure à 5%, de préférence de 0,01 à 5% et mieux de 0,02 à 4% du poids de la phase aqueuse.

5 La phase aqueuse peut comprendre de plus un tensio-actif moussant en faible quantité, par exemple à une concentration massique égale ou inférieure à 5%, de préférence égale ou inférieure à 4% en poids par rapport au poids de phase aqueuse.

10 Les tensio-actifs moussants utilisés peuvent être des tensioactifs non ioniques, anioniques, amphotères ou zwitterioniques. De préférence, le ou les tensio-actifs moussants sont choisis parmi les tensio-actifs non ioniques.

15 Comme tensioactifs non ioniques, on peut citer par exemple les alkylpolyglycosides (APG), les esters de polyols et d'acides gras, les esters de polyéthylène glycols et d'acide gras, les dérivés d'alcools gras et de polyols (éthers), et les dérivés oxyalkylénés 20 (oxyéthylénés et/ou oxypropylénés) de ces composés. On peut citer aussi les esters de maltose, les alcools gras polyglycérolés, les dérivés de glucamine comme l'éthyl-2 hexyl oxy carbonyl N-méthyl glucamine, et leurs mélanges.

25 Comme alkylpolyglucosides, on peut citer par exemple le décylglicoside (Alkyl-C9/C11-polyglucoside (1.4)) comme le produit commercialisé sous la dénomination MYDOL 10 par la société Kao Chemicals, le produit commercialisé sous la dénomination PLANTAREN 30 2000 UP et PLANTACARE 2000 UP par la société Henkel, et le produit commercialisé sous la dénomination ORAMIX NS

10 par la société Seppic ; le caprylyl/capryl glucoside comme le produit commercialisé sous la dénomination ORAMIX CG 110 par la Société Seppic ou sous la dénomination LUTENSOL GD 70 par la Société BASF ; le 5 laurylglucoside comme les produits commercialisés sous les dénominations PLANTAREN 1200 N et PLANTACARE 1200 par la société Henkel ; et le coco-glucoside comme le produit commercialisé sous la dénomination PLANTACARE 818/UP par la société Henkel, et leurs mélanges.

10 Les dérivés de maltose sont par exemple ceux décrits dans le document EP-A-566438 [11], tels que l'0-octanoyl-6'-D-maltose, ou encore le 0-dodécanoyl-6'-D-maltose décrit dans le document FR-2,739,556 [12].

15 Parmi les alcools gras polyglycérolés, on peut citer le dodécanediol polyglycérolé (3,5 moles de glycérol), produit commercialisé sous la dénomination CHIMEXANE NF par la société Chimex.

20 Comme tensioactifs anioniques, on peut utiliser par exemple les carboxylates, les dérivés des aminoacides, les alkyl sulfates, les alkyl éther sulfates, les sulfonates, les iséthionates, les taurates, les sulfosuccinates, les alkylsulfoacétates, les phosphates et alkylphosphates, les polypeptides, les dérivés anioniques d'alkyl polyglucoside, les 25 savons d'acides gras, et leurs mélanges.

25 Comme carboxylates, on peut citer par exemple les sels alcalins de N-acylaminoacides ; les amidoéthercarboxylates (AEC) comme le lauryl amidoéther carboxylate de sodium (3 OE) commercialisé sous la 30 dénomination AKYPO FOAM 30 par la société Kao Chemicals ; les sels d'acides carboxyliques

polyoxyéthylénés, comme le lauryl éther carboxylate de sodium (C12-14-16 65/25/10) oxyéthyléné (6 OE) commercialisé sous la dénomination AKYPO SOFT 45 NV par la société Kao Chemicals ; les acides gras d'huile d'olive polyoxyéthylénés et de carboxyméthyl, comme le produit commercialisé sous la dénomination OLIVEM 400 par la société Biologia E Tecnologia ; le tri-décyl éther carboxylate de sodium oxyéthyléné (6 OE) commercialisé sous la dénomination NIKKOL ECTD-6NEX par la société Nikkol ; le 2-(2-Hydroxyalkyloxy) acétate de sodium commercialisé sous la dénomination BEAULIGHT SHAA par la société SANYO.

Les dérivés des aminoacides peuvent être choisis par exemple parmi les sarcosinates et notamment les acylsarcosinates comme le lauroylsarcosinate de sodium commercialisé sous la dénomination SARKOSYL NL 97 par la société Ciba ou commercialisé sous la dénomination ORAMIX L 30 par la société Seppic, le myristoyl sarcosinate de sodium, commercialisé sous la dénomination NIKKOL SARCOSINATE MN par la société Nikkol, le palmitoyl sarcosinate de sodium, commercialisé sous la dénomination NIKKOL SARCOSINATE PN par la société Nikkol ; les alaninates comme le N-lauroyl-N-méthylamidopropionate de sodium commercialisé sous la dénomination SODIUM NIKKOL ALANINATE LN 30 par la société Nikkol ou commercialisé sous la dénomination ALANONE ALE par la société Kawaken, et le N-lauroyl N-méthylalanine triéthanolamine, commercialisé sous la dénomination ALANONE ALTA par la société Kawaken ; les N-acylglutamates comme le mono-cocoylglutamate de triéthanolamine commercialisé sous la dénomination

ACYLGLUTAMATE CT-12 par la société Ajinomoto, le lauroyl-glutamate de triéthanolamine commercialisé sous la dénomination ACYLGLUTAMATE LT-12 par la société Ajinomoto et le N-lauroyl-L-glutamate monosodique commercialisé sous la dénomination AMISOFT LS-11 par la société Ajinomoto ; les aspartates comme le mélange de N-lauroylaspartate de triéthanolamine et de N-myristoylaspartate de triéthanolamine, commercialisé sous la dénomination ASPARACK LM-TS2 par la société Mitsubishi ; les citrates, et leurs mélanges.

Comme dérivés de la glycine, on peut citer le N-cocoylglycinate de sodium et le N-cocoylglycinate de potassium comme les produits commercialisés sous les dénominations AMILITE GCS-12 et AMILITE GCK-12 par la société Ajinomoto.

Comme alkyl éther sulfates, on peut citer par exemple le lauryl éther sulfate de sodium (C12-14 70/30) (2,2 OE) commercialisé sous les dénominations SIPON AOS 225 ou TEXAPON N702 PATE par la société Henkel, le lauryl éther sulfate d'ammonium (C12-14 70/30) (3 OE) commercialisé sous la dénomination SIPON LEA 370 par la société Henkel, l'alkyl (C12-C14) éther (9 OE) sulfate d'ammonium commercialisé sous la dénomination RHODAPEX AB/20 par la société Rhodia Chimie.

Comme sulfonates, on peut citer par exemple les alpha-oléfines sulfonates comme l'alpha-oléfine sulfonate de sodium (C14-16) commercialisé sous la dénomination BIO-TERGE AS-40 par la société Stepan, commercialisé sous les dénominations WITCONATE AOS PROTEGE et SULFRAMINE AOS PH 12 par la société Witco ou

commercialisé sous la dénomination BIO-TERGE AS-40 CG par la société Stepan, l'oléfine sulfonate de sodium secondaire commercialisé sous la dénomination HOSTAPUR SAS 30 par la société Clariant ; les alkyl aryl sulfonates linéaires comme le xylène sulfonate de sodium commercialisé sous les dénominations MANROSOL SXS30, MANROSOL SXS40, MANROSOL SXS93 par la société Manro.

Comme iséthionates, on peut citer les acyliséthionates comme le cocoyl-iséthionate de sodium, tel que le produit commercialisé sous la dénomination JORDAPON CI P par la société Jordan.

Comme taurates, on peut citer le sel de sodium de méthyltaurate d'huile de palmiste commercialisé sous la dénomination HOSTAPON CT PATE par la société Clariant ; les N-acyl N-méthyltaurates comme le N-cocoyl N-méthyltaurate de sodium commercialisé sous la dénomination HOSTAPON LT-SF par la société Clariant ou commercialisé sous la dénomination NIKKOL CMT-30-T par la société Nikkol, le palmitoyl méthyltaurate de sodium commercialisé sous la dénomination NIKKOL PMT par la société Nikkol.

Comme sulfosuccinates, on peut citer par exemple le mono-sulfosuccinate d'alcool laurylique (C12/C14 70/30) oxyéthyléné (3 OE) commercialisé sous les dénominations SETACIN 103 SPECIAL, REWOPOL SB-FA 30 K 4 par la société Witco, le sel di-sodique d'un hémi-sulfosuccinate des alcools C12-C14, commercialisé sous la dénomination SETACIN F SPECIAL PASTE par la société Zschimmer Schwarz, l'oléamidosulfosuccinate di-sodique oxyéthyléné (2 OE) commercialisé sous la dénomination

STANDAPOL SH 135 par la société Henkel, le mono-sulfosuccinate d'amide laurique oxyéthyléné (5 OE) commercialisé sous la dénomination LEBON A-5000 par la société Sanyo, le sel di-sodique de mono-sulfosuccinate 5 de lauryl citrate oxyéthyléné (10 OE) commercialisé sous la dénomination REWOPOL SB CS 50 par la société Witco, le mono-sulfosuccinate de mono-éthanolamide ricinoléique commercialisé sous la dénomination REWODERM S 1333 par la société Witco.

10 Comme phosphates et alkylphosphates, on peut citer par exemple les monoalkylphosphates et les dialkylphosphates, tels que le monophosphate de lauryle commercialisé sous la dénomination MAP 20 par la société Kao Chemicals, le sel de potassium de l'acide 15 dodécyolphosphorique, mélange de mono- et di-ester (diester majoritaire) commercialisé sous la dénomination CRAFOL AP-31 par la société Cognis, le mélange de monoester et de di-ester d'acide octylphosphorique, commercialisé sous la dénomination 20 CRAFOL AP-20 par la société Cognis, le mélange de monoester et de diester d'acide phosphorique de 2-butyloctanol éthoxylé (7 moles d'OE), commercialisé sous la dénomination ISOFOL 12 7 EO-PHOSPHATE ESTER par la société Condea, le sel de potassium ou de 25 triéthanolamine de mono-alkyl (C12-C13) phosphate commercialisé sous les références ARLATONE MAP 230K-40 et ARLATONE MAP 230T-60 par la société Unigema, le lauryl phosphate de potassium commercialisé sous la dénomination DERMALCARE MAP XC-99/09 par la société 30 Rhodia Chimie.

Les polypeptides sont obtenus par exemple par condensation d'une chaîne grasse sur les aminoacides de céréale et notamment du blé et de l'avoine. Comme polypeptides, on peut citer par exemple le sel de 5 potassium de la lauroyl protéine de blé hydrolysée, commercialisé sous la dénomination AMINOFOAM W OR par la société Croda, le sel de triéthanolamine de cocoyl protéine de soja hydrolysée, commercialisé sous la dénomination MAY-TEIN SY par la société Maybrook, le 10 sel de sodium des lauroyl amino-acides d'avoine, commercialisé sous la dénomination PROTEOL OAT par la société Seppic, l'hydrolysat de collagène greffé sur l'acide gras de coprah, commercialisé sous la dénomination GELIDERM 3000 par la société Deutsche 15 Gelatine, les protéines de soja acylées par des acides de coprah hydrogénés, commercialisées sous la dénomination PROTEOL VS 22 par la société Seppic.

Les dérivés anioniques d'alkyl-polyglucosides peuvent être notamment des citrates, tartrates, 20 sulfosuccinates, carbonates et éthers de glycérol obtenus à partir des alkyl polyglucosides. On peut citer par exemple le sel de sodium d'ester tartrique de cocoylpolyglucoside (1,4), commercialisé sous la dénomination EUCAROL AGE-ET par la société Cesalpinia, 25 le sel di-sodique d'ester sulfosuccinique de cocoylpolyglucoside (1,4), commercialisé sous la dénomination ESSAI 512 MP par la société Seppic, le sel de sodium d'ester citrique de cocoyl polyglucoside (1,4) commercialisé sous la dénomination EUCAROL AGE- 30 EC® par la société Cesalpinia. Un autre dérivé d'holoside anionique peut être le dodécy1-D-galactoside

uronate de sodium commercialisé sous la dénomination DODECYL-D-GALACTOSIDE URONATE DE SODIUM par la société SOLIANCE.

Les savons d'acide gras qui peuvent être utilisés 5 comme tensioactifs anioniques sont des acides gras d'origine naturelle ou synthétique, salifiés par une base minérale ou organique. La chaîne grasse peut comporter de 6 à 22 atomes de carbone, de préférence de 8 à 18 atomes de carbone. La base minérale ou organique 10 peut être choisie parmi les métaux alcalins ou alcalino-terreux, les aminoacides et les aminoalcools. Comme sels, on peut utiliser par exemple les sels de sodium, de potassium, de magnésium, de triéthanolamine, de N-méthylglucamine, de lysine et d'arginine. Comme 15 savons, on peut citer par exemple les sels de potassium ou de sodium des acides laurique, myristique, palmitique, stéarique (laurate, myristate, palmitate et stéarate de potassium ou de sodium), et leurs mélanges.

Comme tensioactifs amphotères et zwitterioniques, 20 on peut utiliser par exemple, les bétaines, les N-alkylamidobétaines et leurs dérivés, les dérivés de la glycine, les sultaines, les alkyl polyaminocarboxylates, les alkylamphoacétates et leurs mélanges.

25 Comme bétaines, on peut citer par exemple la cocobétaïne comme le produit commercialisé sous la dénomination DEHYTON AB-30 par la société Henkel, la laurylbétaïne comme le produit commercialisé sous la dénomination GENAGEN KB par la société Clariant, la 30 laurylbétaïne oxyéthylénée (10 OE), comme le produit commercialisé sous la dénomination LAURYLETHER(10

OE)BETAINE par la société Shin Nihon Rica, la stéarylbétaïne oxyéthylénée (10 OE) comme le produit commercialisé sous la dénomination STEARYLEETHER(10 OE)BETAINE par la société Shin Nihon Rica.

5 Parmi les N-alkylamidobétaines et leurs dérivés, on peut citer par exemple la cocamidopropyl bétaïne commercialisée sous la dénomination LEBON 2000 HG par la société Sanyo, ou commercialisée sous la dénomination EMPIGEN BB par la société Albright & 10 Wilson, la lauramidopropyl bétaïne commercialisée sous la dénomination REWOTERIC AMB12P par la société Witco.

Comme sultaines, on peut citer le cocoyl-amidopropylhydroxy-sulfobétaine commercialisé sous la dénomination CROSULTAINE C-50 par la société Croda.

15 Comme alkyl polyaminocarboxylates (APAC), on peut citer le cocoylpolyamino-carboxylate de sodium, commercialisé sous la dénomination AMPHOLAK 7 CX/C, et AMPHOLAK 7 CX par la société Akzo Nobel, le stéaryl-polyamidocarboxylate de sodium commercialisé sous la 20 dénomination AMPHOLAK 7 TX/C par la société Akzo Nobel, la carboxyméthyloléyl-polypropylamine de sodium, commercialisé sous la dénomination AMPHOLAK X07/C par la société Akzo Nobel.

Comme alkylamphoacétates, on peut citer par 25 exemple le N-cocoyl-N-carboxyméthoxyéthyl-N-carboxyméthyl-éthylènediamine N-di-sodique (nom CTFA : disodium cocamphodiacetate) comme le produit commercialisé sous la dénomination MIRANOL C2M CONCENTRE NP par la société Rhodia Chimie, et le N-cocoyl-N-hydroxyéthyl-N-carboxyméthyl-éthylènediamine N-sodique (nom CTFA : sodium cocamphoacétate).

Parmi ces tensioactifs, ceux pouvant se présenter sous forme de poudre sont par exemple le cocoylisethionate de sodium, le mono-sulfosuccinate de mono-éthanolamide ricinoléique commercialisé sous la 5 dénomination REWODERM S 1333 par la société Witco, le N-lauroyl-L-glutamate monosodique (Amisoft LS-11), et le palmitoyl méthyltaurate de sodium commercialisé sous la dénomination NIKKOL PMT par la société Nikkol.

Dans le cas des émulsions huile-dans-eau de 10 l'invention, la phase aqueuse comprend un polymère comprenant des unités hydrosolubles et des unités à LCST, tel que défini ci-dessus et la concentration massique en polymère de la phase aqueuse est inférieure ou égale à 5%, de préférence de 0,01 à 5% et mieux 0,02 15 à 4% en poids de phase aqueuse.

La phase aqueuse peut contenir de plus un tensioactif émulsionnant additionnel en quantité très faible, ne dépassant pas 1%.

Comme tensio-actifs émulsionnants, on peut citer 20 notamment des émulsionnats non-ioniques et par exemple les produits d'addition de 1 à 200 moles d'oxyde d'éthylène ou d'oxyde de propylène sur des esters partiels de polyols ayant 2 à 16 atomes de carbone et d'acides gras ayant 12 à 22 atomes de carbone comme les 25 esters d'acide gras et de polyéthylène glycol tels que le stéarate de PEG-100, le stéarate de PEG-50 et le stéarate de PEG-40 ; les esters d'acide gras et de polyol tels que le stéarate de glycéryle, le tristéarate de sorbitane et les stéarates de sorbitane 30 oxyéthylénés disponibles sous les dénominations

commerciales Tween® 20 ou Tween® 60, les esters de sucres comme le stéarate de sucrose, et leurs mélanges.

Dans les compositions moussantes et les émulsions de l'invention, la phase aqueuse peut être constituée 5 par un milieu physiologiquement acceptable permettant une application topique et notamment cosmétique.

On entend dans la présente demande par "milieu physiologiquement acceptable" un milieu compatible avec toutes les matières kératiniques telles que la peau y 10 compris le cuir chevelu, les ongles, les muqueuses, les yeux et les cheveux ou toute autre zone cutanée du corps.

Le milieu physiologiquement acceptable des émulsions et compositions moussantes de l'invention 15 comprend de l'eau. La quantité d'eau peut aller de 20 à 99,98% en poids et de préférence de 40 à 95 % en poids par rapport au poids total de la composition.

L'eau utilisée peut être autre de l'eau, une eau florale telle que l'eau de bleuet, une eau minérale 20 telle que l'eau de Vittel, l'eau de LUCAS ou l'eau de la Roche Posay et/ou une eau thermale.

Le milieu physiologiquement acceptable peut contenir, outre l'eau, un ou plusieurs solvants choisis 25 parmi les alcools inférieurs comportant de 1 à 8 atomes de carbone, tels que l'éthanol ; les polyols tels que la glycérine ; les glycols comme le butylène glycol, l'isoprène glycol, le propylène glycol, les polyéthylène glycols tels que le PEG-8 ; le sorbitol ; les sucres tels que le glucose, le fructose, le maltose, le lactose et le sucrose ; et leurs mélanges. 30 La quantité de solvant(s) peut aller de 0,5 à 30% en

poids et de préférence de 5 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

La phase huileuse présente dans les émulsions et éventuellement présente dans les compositions 5 moussantes peut être constituée de tous les corps gras utilisés dans le domaine cosmétique.

La phase huileuse comporte de préférence au moins une huile.

Comme huiles utilisables dans la composition de 10 l'invention, on peut citer par exemple :

- les huiles hydrocarbonées d'origine animale, telles que le perhydrosqualène ;  
- les huiles hydrocarbonées d'origine végétale, telles que les triglycérides liquides d'acides gras comportant 15 de 4 à 10 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque ou encore, par exemple les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, d'arara, de tournesol, de ricin, 20 d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel, l'huile de jojoba, l'huile de beurre de 25 karité ;  
- les esters et les éthers de synthèse, notamment d'acides gras, comme les huiles de formules  $R^1COOR^2$  et  $R^1OR^2$  dans laquelle  $R^1$  représente le reste d'un acide gras comportant de 8 à 29 atomes de carbone, et  $R^2$  30 représente une chaîne hydrocarbonée, ramifiée ou non, contenant de 3 à 30 atomes de carbone, comme par

exemple l'huile de Purcellin, l'isononanoate d'isononyle, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-hexyle, le stéarate d'octyl-2-dodécyle, l'érucate d'octyl-2-dodécyle, l'isostéarate 5 d'isostéaryle ; les esters hydroxylés comme l'isostéaryl lactate, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le diisostéarylmalate, le citrate de triisocétyle, les heptanoates, octanoates, décanoates d'alcools gras ; les esters de 10 polyol, comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol et le diisononanoate de diéthylèneglycol ; et les esters du pentaérythritol comme le téraisostéarate de pentaérythrityle ;

- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine 15 minérale ou synthétique, tels que les huiles de paraffine, volatiles ou non, et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que l'huile de parléam ;

- des huiles essentielles naturelles ou synthétiques 20 telles que, par exemple, les huiles d'eucalyptus, de lavandin, de lavande, de vétiver, de litsea cubeba, de citron, de santal, de romarin, de camomille, de sarriette, de noix de muscade, de cannelle, d'hysope, de carvi, d'orange, de géraniol, de cade et de 25 bergamote ;

- les alcools gras ayant de 8 à 26 atomes de carbone, comme l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique et leur 30 mélange (alcool cétylstéarylique), l'octyl dodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique ou l'alcool linoléique ;

- les huiles fluorées partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées comme celles décrites dans le document JP-A-2-295912 ;
- les huiles de silicone comme les polyméthylsiloxanes (PDMS) volatiles ou non à chaîne siliconée linéaire ou cyclique, liquides ou pâteux à température ambiante, notamment les cyclopolydiméthylsiloxanes (cyclométhicones) telles que la cyclohexasiloxane ; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendant ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone ; les silicones phénylées comme les phényltriméthicones, les phényldiméthicones, les phényltriméthylsiloxydiphényl-siloxanes, les diphényl-diméthicones, les diphénylméthyl-diphényl trisiloxanes, les 2-phényléthyltriméthyl-siloxysilicates, et les polyméthylphénylsiloxanes ;
- leurs mélanges.

On entend par "huile hydrocarbonée" dans la liste des huiles citées ci-dessus, toute huile comportant majoritairement des atomes de carbone et d'hydrogène, et éventuellement des groupements ester, éther, fluoré, acide carboxylique et/ou alcool.

Les autres corps gras pouvant être présents dans la phase huileuse sont par exemple les acides gras comportant de 8 à 30 atomes de carbone, comme l'acide stéarique, l'acide laurique, l'acide palmitique et l'acide oléique ; les cires comme la lanoline, la cire d'abeille, la cire de Carnauba ou de Candellila, les cires de paraffine, de lignite ou les cires microcristallines, la cérésine ou l'ozokérite, les

cires synthétiques comme les cires de polyéthylène, les cires de Fischer-Tropsch ; les gommes telles que les gommes de silicone (diméthiconol) ; les résines de silicone telles que la trifluorométhyl-C1-4-5 alkyldimethicone et la trifluoropropyldimethicone ; et les élastomères de silicone comme les produits commercialisés sous les dénominations "KSG" par la société Shin-Etsu, sous les dénominations "Trefil", "BY29" ou "EPSX" par la société Dow Corning ou sous les 10 dénominations "Gransil" par la société Grant Industries.

Ces corps gras peuvent être choisis de manière variée par l'homme du métier afin de préparer une composition ayant les propriétés, par exemple de 15 consistance ou de texture, souhaitées.

Quand elle est présente, la quantité de phase huileuse peut aller par exemple de 0,01 à 50 % en poids et de préférence de 0,1 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition.

20 Les émulsions et compositions moussantes de l'invention peuvent encore contenir des adjuvants habituels dans les domaines cosmétique et dermatologique, tels que les charges minérales ou organiques, les actifs hydrophiles ou lipophiles, les 25 conservateurs, les gélifiants, les plastifiants, les antioxydants, les parfums, les absorbeurs d'odeur, les filtres UV, les séquestrants (EDTA), les ajusteurs de pH acides ou basiques ou des tampons, et des matières colorantes (pigments ou colorants ou nacres). Dans le 30 cas des émulsions, ces adjuvants, selon leur nature, peuvent être introduits dans la phase huileuse, dans la

phase aqueuse et/ou dans les vésicules lipidiques. Les quantités de ces différents additifs sont celles classiquement utilisées dans les domaines considérés, et par exemple de 0,01 à 20% du poids total de la 5 composition. Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés à ajouter aux compositions moussantes et émulsions selon l'invention de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à ces compositions ne soient 10 pas, ou substantiellement pas, altérées par l'addition envisagée.

Par charges, il faut comprendre des particules incolores ou blanches, minérales ou de synthèse, lamellaires ou non lamellaires, destinées à donner du 15 corps ou de la rigidité à la composition et/ou de la douceur, de la matité et de l'uniformité au maquillage. Comme charges, on peut notamment citer le talc, le mica, la silice, le nitrure de bore, l'oxychlorure de bismuth, le kaolin, les poudres de Nylon telles que 20 Nylon-12 (Orgasol commercialisé par la société Atochem), les poudres de polyéthylène, le Téflon (poudres de polymères de tétrafluoroéthylène), les poudres de polyuréthane, les poudres de polystyrène, les poudres de polyester, l'amidon éventuellement 25 modifié, des microsphères de copolymères, telles que celles commercialisées sous les dénominations Expancel par la société Nobel Industrie, les microéponges comme le Polytrap commercialisé par la société Dow Corning, les microbilles de résine de silicium telles que celles 30 commercialisées par la société Toshiba sous la dénomination Tospearl, le carbonate de calcium

précipité, le carbonate et l'hydrocarbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses (Silica Beads de la Société Maprecos), les microcapsules de verre ou de céramique, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium, et leurs mélanges.

10 Par pigments, il faut comprendre des particules blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans le milieu, destinées à colorer et/ou opacifier la composition. Ils peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, de taille usuelle 15 ou nanométrique. On peut citer, parmi les pigments et les nanopigments minéraux, les dioxydes de titane, de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer ou de chrome, les nanotitanes (nanopigments de dioxyde de titane), les nanozincs (nanopigments d'oxyde 20 de zinc), le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, et les laques comme les sels de calcium, de baryum, d'aluminium ou de zirconium, de colorants acides tels que les colorants halogéno-acides, azoïques ou 25 anthraquinoniques.

Par nacres, il faut comprendre des particules irisées qui réfléchissent la lumière. Parmi les nacres envisageables, on peut citer la nacre naturelle, le mica recouvert d'oxyde de titane, d'oxyde de fer, de 30 pigment naturel ou d'oxychlorure de bismuth ainsi que le mica titane coloré.

Dans le cas des émulsions, on peut en particulier ajouter à celles-ci un agent gélifiant afin de régler la texture de l'émulsion et d'accéder à une large gamme de textures allant du lait à la crème.

5 Les gélifiants utilisables peuvent être des gélifiants hydrophiles. A titre d'exemples de gélifiants hydrophiles, on peut citer en particulier les polymères carboxyvinyliques (carbomer), les copolymères acryliques tels que les copolymères 10 d'acrylates/alkylacrylates, les polyacrylamides, les polysaccharides, les gommes naturelles et les argiles.

15 Les compositions moussantes et émulsions de l'invention peuvent se présenter notamment sous la forme d'une composition cosmétique, de maquillage, de nettoyage ou de soin, susceptible d'être appliquée sur la peau y compris le cuir chevelu, les ongles, les cheveux, les cils, les sourcils, les yeux, les muqueuses et les semi-muqueuses, et toute autre zone cutanée du corps et du visage.

20 Comme produit de nettoyage et/ou de démaquillage de la peau (du corps ou du visage), les compositions moussantes selon l'invention peuvent être utilisées de deux façons :

- la première utilisation consiste à étaler le gel dans 25 les mains, à l'appliquer sur le visage ou sur le corps puis à le masser en présence d'eau pour développer la mousse directement sur le visage ou le corps,
- l'autre utilisation possible de ce type de produit consiste à développer la mousse dans les paumes des 30 mains avant d'être appliquée sur le visage ou le corps.

Si la composition est suffisamment fluide, elle peut être conditionnée en flacon air spray ou aérosol automoussant. Le produit est alors délivré sous forme de mousse qui s'applique directement sur la peau ou les 5 cheveux.

Dans tous les cas, la mousse est ensuite rincée.

Un autre objet de l'invention consiste en un procédé cosmétique de nettoyage et/ou de démaquillage de la peau, du cuir chevelu et/ou des cheveux, 10 caractérisé par le fait qu'on applique la composition de l'invention, sur la peau, sur le cuir chevelu et/ou sur les cheveux, en présence d'eau, et qu'on élimine la mousse formée et les résidus de salissure par rinçage à l'eau.

15 Les émulsions selon l'invention peuvent être utilisées dans beaucoup d'applications cosmétiques ou dermatologiques, notamment pour le traitement, le soin et/ou le maquillage de la peau du visage et/ou du corps, des muqueuses (lèvres), du cuir chevelu et/ou 20 des fibres kératiniques (cheveux ou cils), et/ou pour protéger la peau des rayons U.V.

Aussi, la présente invention a pour objet 25 l'utilisation cosmétique de l'émulsion cosmétique telle que définie ci-dessus, pour le traitement, le soin, la protection et/ou le maquillage de la peau du visage et/ou du corps, des muqueuses, du cuir chevelu et/ou des fibres kératiniques.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la 30 description qui suit donnée à titre illustratif et non limitatif.

#### Description détaillée des modes de réalisation

Les exemples suivants illustrent l'utilisation de polymères comportant des unités hydrosolubles et des 5 unités à LCST pour la réalisation de compositions moussantes et d'émulsions.

Les polymères utilisés dans ces exemples sont constitués par un squelette d'acide polyacrylique (PAA) portant des chaînes latérales ou greffons constituées 10 par des unités à LCST. Ils sont caractérisés par la masse molaire du squelette hydrosoluble (acide polyacrylique), la nature chimique des chaînes à LCST, leur proportion massique dans le polymère et leur masse molaire.

15 Les caractéristiques des polymères utilisés sont données dans le tableau 1.

Tableau 1

	Squelette hydrosoluble	Greffons (unités à LCST)	Proportion : unités à LCST dans polymère final (en poids)	Taux de greffage (% en mole)
Polymère 1	Acide polyacrylique; PM=450000	(OE) <sub>6</sub> (OP) <sub>39</sub> statistique Jeffamine M-2005; PM=2600	51 %	3,9%
Polymère 2	Acide polyacrylique; PM=550000	PolyN-isopropylacrylamide (pNIPAM) PM= 10 000	49 %	0,9%
Polymère 3	Acide polyacrylique; PM=750000	(OE) <sub>6</sub> (OP) <sub>39</sub> statistique Jeffamine M-2005; PM=2600	45 %	3,1%

Préparation du Polymère 1

Dans un réacteur de 500 ml muni d'un réfrigérant, on dissout 3 grammes d'acide polyacrylique de masse molaire moyenne 450 000 g/mole (Aldrich) dans 220 ml de N-méthyl pyrrolidone sous agitation à 60°C pendant 12 heures.

On dissout 4,181 grammes de copolymère (OE)<sub>6</sub>(OP)<sub>39</sub> statistique mono-aminé, de masse molaire 2600 g/mole ayant un point de trouble, à une concentration de 1% en poids dans l'eau, de 16°C (Jeffamine M-2005 de Huntsman) dans 50 ml de N-méthylpyrrolidone sous agitation, à 20°C, pendant 15 minutes. La solution obtenue est ajoutée goutte à goutte au milieu réactionnel contenant l'acide polyacrylique, sous vive agitation à 60°C.

On dissout 2,158 grammes de dicyclohexylcarbodiimide dans 30 ml de N-méthylpyrrolidone sous agitation à 20°C pendant 15 minutes. La solution obtenue est ajoutée goutte à goutte au milieu réactionnel contenant l'acide polyacrylique et le copolymère (OE)<sub>6</sub>(OP)<sub>39</sub> statistique mono-aminé, sous vive agitation à 60°C. On agite le mélange final pendant 12 heures à 60°C.

On refroidit le mélange à 20°C puis on le place dans un réfrigérateur à 4°C pendant 24 heures. Les cristaux de dicyclohexylurée formés sont éliminés par filtration du milieu réactionnel.

Le polymère est alors neutralisé à l'aide de 19 g de soude à 35% (4 fois en excès par rapport au nombre de mole d'acide acrylique), ce qui conduit à sa

précipitation. Après 12 heures au repos, le milieu réactionnel est filtré afin de récupérer le polymère précipité. Celui-ci est séché sous vide à 35°C pendant 24 heures.

5 On récupère 13,55 grammes de solide qui sont dissous dans 2 litres d'eau désionisée. Cette solution est ultrafiltrée à l'aide d'un système d'ultrafiltration Millipore contenant une membrane dont le seuil de coupure est fixée à 10 000 Daltons. La 10 solution ainsi purifiée est lyophilisée afin de recueillir le polymère sous forme solide.

On obtient 7,05 grammes d'acide polyacrylique (450 000 g/mole) greffé par 3,9% (en mole) de copolymère (OE)<sub>6</sub>(OP)<sub>39</sub> statistique mono-aminé.

15 La proportion massiques des unités à LCST dans le polymère final est de 51%.

Le polymère ainsi obtenu présente une solubilité dans l'eau, à 20°C, d'au moins 10 g/l.

20 Préparation du polymère 2

Le polymère 2 qui comporte des greffons de poly-N-isopropylacrylamide (pNIPAM) est préparé par un procédé en 2 étapes :

25 1) Synthèse d'oligomères pNIPAM portant une extrémité réactive aminée

Dans un ballon tricol de 250 ml muni d'un réfrigérant et d'une arrivée d'azote sont introduits 8 grammes de N-isopropylacrylamide et 80 ml de diméthylsulfoxyde. Ce mélange est chauffé sous 30 agitation à 29°C à l'aide d'un bain Marie et placé sous un barbotage d'azote. Après 45 minutes, 0,161 gramme de

chlorhydrate d'aminoéthanethiol préalablement dissous dans 4 ml de diméthylsulfoxyde sont ajoutés au milieu réactionnel. 5 minutes après, 0,191 gramme de persulfate de potassium dissous dans 8 ml de diméthylsulfoxyde sont ajoutés au milieu réactionnel. Ce milieu réactionnel est maintenu sous agitation et atmosphère d'azote pendant 3 heures à 29°C.

Les oligomères de poly N-isopropylacrylamide (pNIPAM) synthétisés sont isolés par précipitation du milieu réactionnel dans un mélange d'acétone (40% en volume) et d'hexane (60%).

2) Greffage des oligomères de pNIPAM sur de l'acide polyacrylique

Dans un ballon tricol de 250 ml muni d'un réfrigérant sont dissous dans 100 ml de 1-méthyl 2-pyrrolydone 3 grammes d'acide polyacrylique de masse molaire 550 000 g/mole, sous agitation à 60°C pendant 12 heures. 3,757 grammes d'oligomères pNIPAM préalablement dissous dans 25 ml de 1-méthyl 2-pyrrolidone sont introduits goutte à goutte dans le milieu réactionnel sous agitation. 15 minutes après, 0,776 gramme de dicyclohexylcarbodiimide préalablement dissous dans 25 ml de 1-méthyl 2-pyrrolidone sont introduits goutte à goutte dans le milieu réactionnel sous vive agitation. Le milieu réactionnel est maintenu pendant 12 heures à 60°C sous agitation.

Le milieu réactionnel est alors refroidi à 20°C puis placé dans un réfrigérateur à 4°C pendant 24 heures. Les cristaux de dicyclohexylurée formés sont alors éliminés par filtration. Le polymère est alors neutralisé à l'aide de 19 g de soude à 35% (4 fois en

excès par rapport au nombre de mole d'acide acrylique), ce qui conduit à sa précipitation. Après 12 heures au repos, le milieu réactionnel est filtré afin de récupérer le polymère précipité. Celui-ci est séché 5 sous vide à 35°C pendant 24 heures.

On récupère 10,2 grammes de solide qui sont dissous dans 2 litres d'eau désionisée. Cette solution est ultrafiltrée à l'aide d'un système d'ultrafiltration Millipore contenant une membrane dont 10 le seuil de coupure est fixée à 10 000 Daltons. La solution ainsi purifiée est lyophilisée afin de recueillir le polymère sous forme solide.

On obtient 4,8 grammes d'acide polyacrylique (550 000 g/mole) greffé par 0,9% (en mole) de poly N-isopropylacrylamide.

La proportion massique des unités à LCST dans le polymère final est de 49%.

### Préparation du polymère 3

20 Dans un réacteur de 1 litre muni d'un réfrigérant, on dissout 1,51 grammes d'acide polyacrylique de masse molaire moyenne 750 000 g/mole (Aldrich) dans 350 ml d'eau désionisée sous agitation à 20°C pendant 12 heures. Le pH du milieu réactionnel est alors ajusté 25 à 8 à l'aide d'une solution de soude 1M.

On dissout 1,60 grammes de copolymère (OE)<sub>6</sub>(OP)<sub>39</sub> statistique mono-aminé (Jeffamine M-2005 de Huntsman) dans 100 ml d'eau désionisée sous agitation à 5°C pendant 30 minutes. La solution obtenue est ajoutée 30 goutte à goutte au milieu réactionnel sous vive agitation.

On dissout 1,84 grammes de chlorhydrate de 1-(3-diméthylaminopropyl)-3-éthyl carbodiimide dans 50 ml d'eau désionisée sous agitation à 20°C pendant 15 minutes. La solution obtenue est ajoutée sous vive agitation, goutte à goutte, au milieu réactionnel précédent qui est alors chauffé à 60°C pendant 6 heures.

Le milieu réactionnel est refroidi à 20°C puis concentré et précipité dans l'acétone. Le polymère sous forme solide est récupéré par filtration et lavé avec un excès d'acétone. La poudre est broyée et séchée sous vide à 35°C.

On obtient 3,33 g d'acide polyacrylique (750 000 g/mole) greffé par 3,1% (en mole) de copolymère (OE)<sub>6</sub>(OP)<sub>39</sub> statistique mono-aminé (rendement 94%).

On détermine les températures de démixtion des unités à LCST des polymères, soit des unités Jeffamine et des unités PNIPAM.

Ces températures de démixtion sont déterminées par spectroscopie UV visible en mesurant, à une longueur d'onde égale à 500 nm, la transmittance de solutions aqueuses de ces unités en fonction de la température ; la température de démixtion est identifiée à la température au delà de laquelle la transmittance devient inférieure de 10% à sa valeur à 10°C. Les résultats obtenus pour diverses concentrations massiques, sont regroupés dans le tableau 2 suivant :

Tableau 2

Concentration massique en solution aqueuse (%)	(OE) <sub>6</sub> (OP) <sub>39</sub> statistique Jeffamine M-2005; PM=2600	PolyN- isopropylacrylamide pNIPAM PM= 10 000
0,025	37°C	37°C
0,05	36°C	36°C
0,15	/	32°C
1	16°C	32°C

Dans les exemples ci-dessus, les mesures de viscosité ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre Haake RS150 équipé d'une géométrie cône/plan (35 mm, 2°) et d'un bain thermostaté afin de contrôler la température entre 5 et 80°C. Les mesures ont été effectuées dans le mode écoulement, à une vitesse de cisaillement imposée égale à 10 s<sup>-1</sup>, en faisant varier la température de 20 à 40°C à la vitesse de 0,5°C/min.

**Exemple 1 :** Activité superficielle des polymères 1 et 2 comportant un squelette hydrosoluble et des greffons constitués par des unités à LCST

Les mesures de tensions superficielles ( $\sigma$ ) ont été effectuées à l'aide d'un tensiomètre à anneau (Tensiomètre K12 de Krüss), équipé d'un bain thermostaté permettant d'ajuster la température entre 5°C et 80°C. Les solutions de polymères ont été préparées par simple dissolution sous agitation de la quantité adéquate de polymère à l'état de poudre dans l'eau, à la température ambiante, pour obtenir une concentration massique en polymère de 0,05 ou 0,1%.

Les mesures ont été faites à deux températures :

- 15°C, valeur inférieure à la température de démixtion des greffons à LCST (Polymères 1 et 2) aux concentrations de 0,05 et 0,1%,

5 - 38°C, valeur supérieure à la température de démixtion des greffons à LCST (Polymères 1 et 2) à ces concentrations.

Les résultats sont donnés dans le tableau 3.

Tableau 3

10

	Eau	Polymère 1	Polymère 2	Squelette PAA	Greffons du Polymère 1	Greffons du Polymère 2
$\sigma$ (eau) mN/m à 15°C	73,5	/	/	/	/	/
$\sigma$ (eau) mN/m à 38°C	69,5	/	/	/	/	/
$\sigma$ (0,05%) mN/m à 15°C	/	45	44	55	41	35
$\sigma$ (0,05%) mN/m à 38°C	/	36	38	51	Non mesurable car insoluble	Non mesurable car insoluble
$\sigma$ (0,1%) mN/m à 15°C	/	45	42	/	/	/
$\sigma$ (0,1%) mN/m à 38°C	/	35	36	/	/	/

Les concentrations sont données en pourcentages massiques.

15 Les résultats du tableau 3 montrent que l'on obtient un abaissement important de la tension superficielle de l'eau avec les polymères 1 et 2, celui-ci étant encore plus important au-dessus de la température de démixtion.

**Exemple 2 :** Formule moussante composée du Polymère 3 à une concentration massique de 0,3%, T = 25°C.

On prépare la mousse à partir d'une solution aqueuse du polymère 3 à 0,3% en masse (5 grammes de 5 solution dans des pilluliers de 10 ml) soumise à une agitation à l'aide d'un appareil DIAx 600 (Heidolph) pendant 5 minutes à 8000 RPM, puis pendant 1 minute à 13500 RPM. L'axe utilisé a un diamètre extérieur de 10 mm (référence 10F).

10 A titre comparatif, on prépare des mousse de la même façon mais en utilisant uniquement a) le squelette hydrosoluble du polymère 3 dans l'eau, à une concentration massique de 0,15%, et b) les greffons à LCST dans l'eau à une concentration massique de 0,15%.

15 L'évolution de l'aspect macroscopique des mousse ainsi obtenues est suivie dans le temps ; le pouvoir moussant est d'autant plus grand que la hauteur de mousse est importante dans le récipient.

20 Dans le cas du polymère 3 à une concentration massique de 0,3%, on obtient une mousse importante qui n'évolue pratiquement pas après 1 heure ; elle se déstabilise légèrement au bout de 3 jours.

25 Dans le cas du squelette hydrosoluble du polymère 3, à une concentration massique de 0,15%, la production de mousse est très faible, la mousse se déstabilise au bout de 30 minutes et disparaît complètement au bout de 3 jours. Dans le cas des greffons du polymère 3 à une concentration massique de 0,15%, on obtient une mousse qui disparaît complètement au bout de 15 minutes.

30 Ainsi, le polymère 3 présente des propriétés moussantes supérieures à celles du squelette

hydrosoluble ainsi qu'à celles des greffons à LCST. Les solutions aqueuses de Polymère 3 (à 0,3%) et de squelette PAA (à 0,15%) ayant la même viscosité ( $\approx 0,5 \text{ Pa.s}$  pour une vitesse de cisaillement de  $10 \text{ s}^{-1}$ ), 5 la meilleure stabilité de la mousse obtenue avec le Polymère 3 par rapport celle contenant le squelette hydrosoluble n'est pas due à un effet d'épaisseur.

**Exemple 3 :** Formule moussante composée du Polymère 2 à 10 une concentration massique de 0,1%,  $T = 15^\circ\text{C}$  et  $38^\circ\text{C}$ .

On prépare des mousses à partir d'une solution aqueuse du polymère 2 à 0,1% en masse (5 grammes de solution dans des pilluliers de 10 ml) soumise à une agitation à l'aide d'un appareil DIAZ 600 (Heidolph) 15 pendant 5 minutes à 8000 RPM, puis pendant 1 minute à 13500 RPM. L'axe utilisé a un diamètre extérieur de 10 mm (référence 10F).

On prépare de la même façon des mousses à partir d'une solution aqueuse comprenant 0,15% en masse du squelette hydrosoluble du polymère 2 et d'une solution aqueuse des greffons à LCST du polymère 2, à une concentration massique de 0,15%.

On suit dans le temps l'évolution de l'aspect macroscopique des mousses ainsi obtenues, à une température de  $15^\circ\text{C}$  et de  $38^\circ\text{C}$ , dans le cas du polymère 2 et à une température de  $25^\circ\text{C}$  dans le cas du squelette hydrosoluble et des greffons à LCST.

Dans le cas du polymère 2, on obtient à  $15^\circ\text{C}$  une mousse importante mais la hauteur de mousse diminue au bout de 30 minutes (50% de mousse en moins) et elle disparaît au bout de 2 heures. A  $38^\circ\text{C}$ , on obtient

également une mousse importante qui persiste 2 heures après (il reste 40% de mousse) et qui est toujours partiellement présente après 22 heures (25% de mousse reste encore).

5        Dans le cas du squelette hydrosoluble du polymère 2, on obtient une très faible hauteur de mousse à 25°C et la mousse disparaît au bout de 5 minutes. Dans le cas des greffons à LCST, on obtient une mousse importante à 25°C, qui se déstabilise instantanément  
10      (80% de mousse et 20% de liquide) puis de façon importante au bout de 30 minutes (seulement 15% de mousse reste) et jusqu'à disparaître après 2 heures.

Ainsi, le polymère 2 présente des propriétés moussantes supérieures à celle du squelette  
15      hydrosoluble et des greffons à LCST. Ce pouvoir moussant est observé sur une large gamme de températures et est amélioré lorsque la température devient supérieure à la température de démixtion des chaînes à LCST qui est de 36°C, à la concentration  
20      massique de 0,15%. Cette amélioration du pouvoir moussant du polymère 2 de 15°C à 38°C n'est pas liée à un effet de gélification en température car les viscosités du polymère 2 en solution aqueuse à 0,1% sont les suivantes :

25        - viscosité à 15°C ( $10 \text{ s}^{-1}$ ) : 0,007 Pa.s ;  
            - viscosité à 38°C ( $10 \text{ s}^{-1}$ ) : 0,005 Pa.s.

**Exemple 4 :** Activité interfaciale eau/huile des polymères 1 et 2 comprenant un squelette hydrosoluble et des greffons à LCST

Les mesures de tensions interfaciales ( $\sigma$ ) sont effectuées à l'aide d'un tensiomètre à profil de goutte (Tensiomètre G10 de Krüss), équipé d'un bain thermostaté permettant d'ajuster la température entre 5°C et 80°C. Les solutions de polymères ont été préparées par simple dissolution sous agitation de la quantité adéquate de polymère à l'état de poudre dans l'eau, à la température ambiante pour obtenir des concentrations massiques en polymère de 0,05% ou 0,1%. Les mesures ont été effectuées à une interface eau/huile de Parléam, à deux températures :

15 - 15°C, valeur inférieure à la température de démixtion des greffons à LCST (Polymères 1 et 2),  
- 38°C, valeur supérieure à la température de démixtion des greffons à LCST (Polymères 1 et 2).

20 Les résultats sont donnés dans le tableau 4.

Tableau 4

	Eau	Polymère 1	Polymère 2	Squelette PAA	Greffons du Polymère 1	Greffons du Polymère 2
$\sigma$ (eau) mN/m à 15°C	40	/	/	/	/	/
$\sigma$ (eau) mN/m à 38°C	39	/	/	/	/	/
$\sigma$ (0,05%) mN/m à 15°C	/	/	/	39	9	8
$\sigma$ (0,05%) mN/m à 38°C	/	/	/	38	Non measurable car insoluble	Non measurable car insoluble
$\sigma$ (0,1%) mN/m à 15°C	/	15	18	/	/	/
$\sigma$ (0,1%) mN/m à 38°C	/	10	15	/	/	/

5 Les concentrations sont données en pourcentages massiques dans la phase aqueuse.

10 Les résultats du tableau 4 montrent que la tension interfaciale de l'eau en présence des polymères 1 et 2 est abaissée de 25 ou 22 mM/m à 15°C et de 29 à 24 mM/m à 38°C dans le cas de solutions des polymères 1 et 2 à 0,1% en masse.

15 **Exemple 5 :** Emulsion contenant le Polymère 3 à une concentration massique dans la phase aqueuse de 0,3%, T = 25°C.

On prépare l'émulsion à partir d'une solution aqueuse du polymère 3 à 0,3% en masse (4,8 g) et d'huile de Parléam (1,2 g), et on soumet le mélange à une agitation à l'aide d'un appareil DIAZ 600

(Heidolph) pendant 5 minutes à 8000 RPM, puis pendant 1 minute à 13500 RPM. L'axe utilisé a un diamètre extérieur de 10 mm (référence F10). L'émulsification est réalisée dans des pilluliers de volume 10 ml. La 5 fraction massique en huile de Parléam a été fixée à 20%.

On prépare de la même façon des émulsions à partir d'une solution aqueuse du squelette hydrosoluble du polymère 3 à une concentration massique de 0,15%, et 10 d'une solution aqueuse des greffons à LCST du polymère 3, à une concentration massique de 0,15%.

L'évolution de l'aspect macroscopique des émulsions est suivie dans le temps ; le pouvoir émulsionnant est d'autant plus grand que la hauteur de 15 la phase émulsionnée est importante.

Dans le cas du polymère 3 à 0,3% en masse, à 25°C, l'ensemble de la composition est émulsionné et reste stable pendant 64 jours. Dans le cas du squelette hydrosoluble du polymère 3 à 0,15% en masse, on obtient 20 une bonne hauteur d'émulsion mais celle-ci diminue après 64 jours.

Dans le cas des greffons à LCST du polymère 3, on obtient une hauteur d'émulsion plus faible et l'émulsion disparaît au bout de 52 heures.

25 Ainsi, le polymère 3 présente des propriétés émulsionnantes supérieures à celles du squelette hydrosoluble et des greffons à LCST. Les solutions aqueuses de Polymère 3 (à 0,3%) et de squelette PAA (à 0,15%) ayant la même viscosité ( $\approx 0,5$  Pa.s pour une 30 vitesse de cisaillement de  $10\text{ s}^{-1}$ ), la meilleure stabilité de l'émulsion obtenue avec le polymère 3 par

rappor celle contenant le squelette hydrosoluble n'est pas due à un effet d'épaisseissement.

**Exemple 6 :** Emulsions contenant le Polymère 2, à une 5 concentration dans la phase aqueuse de 0,3% (en masse), T = 15°C et 38°C.

On prépare les émulsions à partir d'une solution aqueuse du polymère 3 à 0,3% en masse (4,8 g) et d'huile de Parléam (1,2 g) ; on soumet le mélange à une 10 agitation à l'aide d'un appareil DIAZ 600 (Heidolph) pendant 5 minutes à 8000 RPM, puis pendant 1 minute à 13500 RPM. L'axe utilisé a un diamètre extérieur de 10 mm (Référence 10F). L'émulsification est réalisée dans des pilluliers de volume 10 ml. La fraction 15 massique en huile de Parléam a été fixée à 20%.

L'évolution de l'aspect macroscopique des émulsions est suivie dans le temps ; le pouvoir émulsionnant est d'autant plus grand que la hauteur de la phase émulsionnée est importante.

20 A 15°C, l'ensemble du volume est initialement émulsionné pour le polymère 2 et la hauteur de la phase émulsionnée disparaît de moitié après 63 jours.

A 38°C, l'émulsion obtenue avec le polymère 2 est également très importante, et elle reste stable pendant 25 63 jours.

Ainsi, le polymère 2 présente des propriétés d'émulsification sur une large gamme de températures et son pouvoir émulsionnant est amélioré lorsque la température devient supérieure à la température de 30 démixtion des chaînes à LCST (32°C pour une concentration de 0,3%). Cette amélioration n'est pas

liée à un effet de gélification en température car les viscosités du polymère 2 en solution aqueuse à 0,3% sont les suivantes :

- viscosité à 15°C (10 s<sup>-1</sup>) : 0,12 Pa.s,
- 5 - viscosité à 38°C (10 s<sup>-1</sup>) : 0,12 Pa.s.

On décrit ci-après des exemples de compositions cosmétiques sous forme de mousse ou d'émulsion.

10 **Exemple 7** : Composition moussante fluide

Glycérine	5 % en poids
Polymère 3	0,3 % en poids
Conservateur	0,4 % en poids
Ethylène diamine tétraacétate de sodium	0,2 % en poids
15 Eau déminéralisée	94,1 % en poids

20 Cette composition moussante est obtenue par dissolution du polymère 3 sous forme de poudre dans l'eau déminéralisée sous agitation à la température ambiante pendant 3 heures ; les autres constituants sont alors introduits dans cette solution et l'agitation est maintenue pendant 30 minutes.

La formule obtenue est une composition moussante fluide pouvant être utilisée de 5°C à 60°C.

25 **Exemple 8** : Lait pour le corps

Ce lait contient une phase huileuse et une phase aqueuse ayant les compositions suivantes :

Phase huileuse

Huile de Parléam	9% en poids du lait
30 Cyclodiméthylsiloxane	6% en poids du lait

Phase aqueuse

Polymère 3	0,3% en poids du lait
Conservateur	0,2% en poids du lait
Eau déminéralisée	84,5% en poids du lait

5        La phase aqueuse est obtenue par dissolution du Polymère 3 sous forme de poudre dans l'eau déminéralisée et le conservateur sous agitation pendant 3 heures. La phase huile est alors introduite lentement dans la phase aqueuse sous agitation à l'aide d'un  
10      mélangeur de type Moritz à la vitesse de 4000 RPM pendant 20 minutes.

La formule obtenue est une émulsion ayant une belle texture fluide et aqueuse.

## REFERENCES

[1] D. HOURDET et al., Polymer, 1994, vol. 35, n°12, pages 2624-2630;

5 [2] F. L'ALLORET et al., Coll. Polym. Sci., 1995, vol. 273, n°12, pages 1163-1173,;

[3] F. L'ALLORET, Revue de l'Institut Français du Pétrole, 1997, vol. 52, n°2, pages 117-128;

[4] EP-A-0 583 814 ;

10 [5] EP-A-0 629 649 ;

[6] WO-A-95/24430 ;

[7] US-A-5,939,485,

[8] WO-A-97/00275,

[9] WO-A-98/48768,

15 [10] WO-A-00/35961

[11] EP-A-566 438

[12] FR-A-2 739 556

**REVENDICATIONS**

1. Utilisation d'un polymère comprenant des unités hydrosolubles et des unités à LCST, les unités à LCST présentant dans l'eau une température de démixtion de 5 à 40°C à une concentration massique de 1% dans l'eau, pour abaisser la tension superficielle ou la tension interfaciale de l'eau.
- 10 2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle l'abaissement de la tension superficielle ou de la tension interfaciale de l'eau est d'au moins 15 mN/m pour une concentration massique en polymère dans l'eau de 0,1% dans la gamme de température allant 15 de 5 à 80°C.
- 15 3. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle l'abaissement de la tension superficielle ou de la tension interfaciale de l'eau est d'au moins 20 mN/m pour une concentration massique en polymère dans l'eau de 0,1% lorsque la température est supérieure à la température de démixtion des unités à LCST à cette concentration.
- 25 4. Utilisation d'un polymère comprenant des unités hydrosolubles et des unités à LCST, les unités à LCST présentant dans l'eau une température de démixtion de 5 à 40°C à une concentration massique de 1% dans l'eau, pour fabriquer une mousse.

5. Utilisation d'un polymère comprenant des unités hydrosolubles et des unités à LCST, les unités à LCST présentant dans l'eau une température de démixtion de 5 à 40°C à une concentration massique de 1% dans l'eau, 5 pour fabriquer une mousse comprenant de plus un tensioactif moussant à une concentration massique égale ou inférieure à 5%.

6. Utilisation d'un polymère comprenant des unités hydrosolubles et des unités à LCST, les unités à LCST présentant dans l'eau une température de démixtion de 5 à 40°C à une concentration massique de 1% dans l'eau, pour fabriquer une émulsion sans tensioactif émulsionnant additionnel ou contenant un tensioactif 15 émulsionnant additionnel à une concentration massique égale ou inférieure à 1%.

7. Composition moussante comprenant une phase aqueuse contenant un polymère comprenant des unités hydrosolubles et des unités à LCST, les unités à LCST présentant dans l'eau une température de démixtion de 5 à 40°C à une concentration massique de 1% dans l'eau.

8. Composition moussante selon la revendication 7, 25 dans laquelle le polymère se présente sous la forme d'un polymère séquencé (ou blocs) comprenant des unités hydrosolubles alternées avec des unités à LCST, ou sous la forme d'un polymère greffé dont le squelette est formé d'unités hydrosolubles et est porteur de greffons 30 constitués d'unités à LCST, cette structure pouvant être partiellement réticulée, ou encore sous la forme

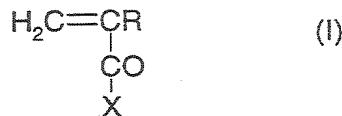
d'un polymère greffé dont le squelette est formé d'unités à LCST et est porteur de greffons constitués d'unités hydrosolubles, cette structure pouvant être partiellement réticulée.

5

9. Composition moussante selon l'une quelconque des revendications 7 et 8, dans laquelle les unités hydrosolubles sont obtenues par polymérisation radicalaire d'au moins un monomère choisi parmi :

10

- l'acide (méth)acrylique ;
- les monomères vinyliques de formule (I) suivante :



dans laquelle :

15 - R est choisi parmi H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ou -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, et

- X est choisi parmi :

17 - les oxydes d'alkyle de type -OR' où R' est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone,

20 éventuellement substitué par au moins un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor); un groupement sulfonique (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), sulfate (-SO<sub>4</sub><sup>-</sup>), phosphate (-PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>) ; hydroxy (-OH) ; amine primaire (-NH<sub>2</sub>) ; amine secondaire (-NHR<sub>1</sub>) ; tertiaire (-NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>) ou quaternaire

25 (-N<sup>+</sup>R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>) avec R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R' + R<sub>1</sub> + R<sub>2</sub> + R<sub>3</sub> ne dépasse pas 7 ; et

- les groupements  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}_4$  et  $-\text{NR}_4\text{R}_5$  dans lesquels  $\text{R}_4$  et  $\text{R}_5$  sont indépendamment l'un de l'autre des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant 1 à 6 atomes de carbone,  
 5 sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de  $\text{R}_4 + \text{R}_5$  ne dépasse pas 7, lesdits  $\text{R}_4$  et  $\text{R}_5$  étant éventuellement substitués par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor) ; un groupement hydroxy ( $-\text{OH}$ ) ; sulfonique ( $-\text{SO}_3^-$ ) ; sulfate ( $-\text{SO}_4^-$ ) ; phosphate ( $-\text{PO}_4\text{H}_2$ ) ; amine primaire ( $-\text{NH}_2$ ) ; amine secondaire 10 ( $\text{NHR}_1$ ), tertiaire ( $-\text{NR}_1\text{R}_2$ ) et/ou quaternaire ( $-\text{N}^+\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$ ) avec  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve 15 que la somme des atomes de carbone de  $\text{R}_4 + \text{R}_5 + \text{R}_1 + \text{R}_2 + \text{R}_3$  ne dépasse pas 7 ;  
 - l'anhydride maléique ;  
 - l'acide itaconique ;  
 - l'alcool vinylique de formule  $\text{CH}_2=\text{CHOH}$  ;  
 20 - l'acétate de vinyle de formule  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$  ;  
 - les N-vinylactames tels que la N-vinylpyrrolidone, la N-vinylcaprolactame et la N-butyrolactame ;  
 - les vinyléthers de formule  $\text{CH}_2=\text{CHOR}_6$  dans laquelle  $\text{R}_6$  est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ;  
 25 - les dérivés hydrosolubles du styrène, notamment le styrène sulfonate ;  
 - le chlorure de diméthyldiallyl ammonium ; et  
 - la vinylacétamide.

10. Composition moussante selon l'une quelconque des revendications 7 et 8, dans laquelle les unités hydrosolubles sont constituées en tout ou en partie d'un ou plusieurs des composants suivants :

5 - les polyuréthannes hydrosolubles,  
- la gomme de xanthane,  
- les alginates et leurs dérivés tels que l'alginate de propylèneglycol,  
- les dérivés de cellulose et notamment la  
10 carboxyméthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose et l'hydroxyéthylcellulose quaternisée,  
- les galactomannanes et leurs dérivés tels que la gomme Konjac, la gomme de guar, l'hydroxypropylguar,  
15 l'hydroxypropylguar modifié par des groupements méthylcarboxylate de sodium, et le chlorure de guar hydroxypropyl triméthyl ammonium, et  
- la polyéthylène-imine.

20 11. Composition moussante selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, dans laquelle les unités hydrosolubles ont une masse molaire allant de 1 000 g/mole à 5 000 000 g/mole lorsqu'elles constituent le squelette hydrosoluble d'un polymère greffé, ou une masse molaire allant de 500 g/mole à 25 100 000 g/mole lorsqu'elles constituent un bloc d'un polymère multiblocs ou lorsqu'elles constituent les greffons d'un polymère greffé.

30 12. Composition moussante selon l'une quelconque des revendications 7 à 11, dans laquelle les unités à

LCST sont constituées d'un ou plusieurs des polymères suivants :

- les polyéthers tels que le polyoxyde d'éthylène (POE), le polyoxyde de propylène (POP), et les 5 copolymères statistiques d'oxyde d'éthylène (OE) et d'oxyde de propylène (OP),

- les polyvinylméthyléthers,

- les dérivés polymériques N-substitués de l'acrylamide tels que le poly N-isopropyl acrylamide, 10 le poly N-éthyl acrylamide et les copolymères de N-isopropyl acrylamide ou de N-éthyl acrylamide et d'un monomère vinylique répondant à la formule (I) donnée dans la revendication 9, ou d'un monomère choisi parmi l'anhydride maléique, l'acide itaconique, la 15 vinylpyrrolidone, le styrène et ses dérivés, le chlorure de diméthyldiallyl ammonium, la vinylacétamide, les vinyléthers et les dérivés de l'acétate de vinyle ; et

- le polyvinylcaprolactame et les copolymères de 20 vinyl caprolactame et d'un monomère vinylique répondant à la formule (I) monomère vinylique répondant à la formule (I) donnée dans la revendication 9, ou d'un monomère choisi parmi l'anhydride maléique, l'acide itaconique, la vinylpyrrolidone, le styrène et ses 25 dérivés, le chlorure de diméthyldiallyl ammonium, la vinylacétamide, les vinyléthers et les dérivés de l'acétate de vinyle.

13. Composition moussante selon l'une quelconque 30 des revendications 7 à 11, dans laquelle les unités à LCST sont constituées de poly oxydes de propylène de

formule  $(\text{POP})_n$  avec  $n$  étant un nombre entier de 10 à 50, ou copolymères statistiques d'oxyde d'éthylène (OE) et d'oxyde de propylène (OP), représentés par la formule :

5  $(\text{OE})_m (\text{OP})_n$

dans laquelle  $m$  est un nombre entier allant de 1 à 40, de préférence de 2 à 20, et  $n$  est un nombre entier allant de 10 à 60, de préférence de 20 à 50.

10 14. Composition moussante selon la revendication 13, dans laquelle la masse molaire des unités à LCST est de 500 à 5 300 g/mole, de préférence de 1 500 à 4 000 g/mole.

15 15. Composition moussante selon la revendication 12, dans laquelle les unités à LCST sont constituées par le poly-N-isopropylamide ou le poly-N-éthylacrylamide ou un copolymère de N-isopropylacrylamide ou de N-éthylacrylamide et d'un 20 monomère répondant à la formule (I) donnée dans la revendication 9, ou d'un monomère choisi parmi l'anhydride maléique, l'acide itaconique, la vinylpyrrolidone, le styrène et ses dérivés, le chlorure de diméthyldiallyl ammonium, la 25 vinylacétamide, l'alcool vinylique, l'acétate de vinyle, les vinyléthers et les dérivés de l'acétate de vinyle.

16. Composition moussante selon la revendication 30 15, dans laquelle la masse molaire des unités à LCST

est de 1 000 g/mole à 500 000 g/mole, de préférence de 2 000 à 50 000 g/mole.

17. Composition moussante selon l'une quelconque  
5 des revendications 7 à 11, dans laquelle les unités à LCST sont constituées par un polyvinylcaprolactame ou un copolymère de vinylcaprolactame et d'un monomère vinylique répondant à la formule (I) donnée dans la revendication 9, ou d'un monomère choisi parmi  
10 l'anhydride maléique, l'acide itaconique, la vinylpyrrolidone, le styrène et ses dérivés, le chlorure de diméthyldiallyl ammonium, la vinylacétamide, l'alcool vinylique, l'acétate de vinyle, les vinyléthers et les dérivés de l'acétate de  
15 vinyle.

18. Composition moussante selon la revendication  
17, dans laquelle la masse molaire des unités à LCST est de 1 000 à 500 000 g/mole, de préférence de 2 000 à  
20 50 000 g/mole.

19. Composition moussante selon l'une quelconque des revendications 7 à 18, dans laquelle la proportion massique des unités à LCST du polymère est de 5 à 70%,  
25 de préférence de 20 à 65% et mieux encore de 30 à 60%, par rapport au polymère.

20. Composition moussante selon l'une quelconque des revendications 7 à 19, dans laquelle la température  
30 de démixtion des unités à LCST est de 5 à 40°C, pour

une concentration massique des unités à LCST dans l'eau de 1%.

21. Composition moussante selon l'une quelconque  
5 des revendications 7 à 20, dans laquelle la concentration massique en polymère de la phase aqueuse est égale ou inférieure à 5%, de préférence de 0,01 à 5%.

10 22. Composition moussante selon l'une quelconque des revendications 7 à 21, dans laquelle la phase aqueuse comprend en outre un tensioactif moussant à une concentration massique ne dépassant pas 5%.

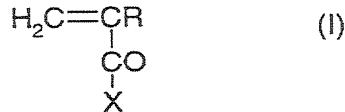
15 23. Emulsion huile-dans-eau comprenant une phase aqueuse et une phase huileuse dispersée dans la phase aqueuse, dans laquelle la phase aqueuse comprend un polymère comprenant des unités hydrosolubles et des unités à LCST, les unités à LCST présentant dans l'eau 20 une température de démixtion de 5 à 40°C à une concentration massique de 1% dans l'eau.

25 24. Emulsion eau-dans huile-dans eau comprenant une émulsion eau-dans huile dispersée dans une phase aqueuse externe, dans laquelle la phase aqueuse externe comprend un polymère comprenant des unités hydrosolubles et des unités à LCST, les unités à LCST présentant dans l'eau une température de démixtion de 5 à 40°C à une concentration massique de 1% dans l'eau.

25. Emulsion selon la revendication 23 ou 24, dans laquelle le polymère se présente sous la forme d'un polymère séquencé (ou blocs) comprenant des unités hydrosolubles alternées avec des unités à LCST, ou sous 5 la forme d'un polymère greffé dont le squelette est formé d'unités hydrosolubles et est porteur de greffons constitués d'unités à LCST, cette structure pouvant être partiellement réticulée, ou encore sous la forme d'un polymère greffé dont le squelette est formé 10 d'unités à LCST et est porteur de greffons constitués d'unités hydrosolubles, cette structure pouvant être partiellement réticulée.

26. Emulsion selon l'une quelconque des 15 revendications 23 à 25, dans laquelle les unités hydrosolubles sont obtenues par polymérisation radicalaire d'au moins un monomère choisi parmi :  
 - l'acide (méth)acrylique ;  
 - les monomères vinyliques de formule (I) suivante :

20



dans laquelle :

- R est choisi parmi H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ou -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, et  
 - X est choisi parmi :  
 - les oxydes d'alkyle de type -OR' où R' est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor); un groupement

sulfonique ( $-\text{SO}_3^-$ ), sulfate ( $-\text{SO}_4^-$ ), phosphate ( $-\text{PO}_4\text{H}_2$ ) ; hydroxy ( $-\text{OH}$ ) ; amine primaire ( $-\text{NH}_2$ ) ; amine secondaire ( $-\text{NHR}_1$ ) , tertiaire ( $-\text{NR}_1\text{R}_2$ ) ou quaternaire ( $-\text{N}^+\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$ ) avec  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  étant, indépendamment l'un de l'autre,

5 un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de  $\text{R}_4 + \text{R}_1 + \text{R}_2 + \text{R}_3$  ne dépasse pas 7 ; et

- les groupements  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}_4$  et  $-\text{NR}'\text{R}_5$  dans

10 lesquels  $\text{R}_4$  et  $\text{R}_5$  sont indépendamment l'un de l'autre des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de  $\text{R}_4 + \text{R}_5$  ne dépasse pas 7, lesdits  $\text{R}_4$  et  $\text{R}_5$  étant

15 éventuellement substitués par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor) ; un groupement hydroxy ( $-\text{OH}$ ) ; sulfonique ( $-\text{SO}_3^-$ ) ; sulfate ( $-\text{SO}_4^-$ ) ; phosphate ( $-\text{PO}_4\text{H}_2$ ) ; amine primaire ( $-\text{NH}_2$ ) ; amine secondaire ( $-\text{NHR}_1$ ) , tertiaire ( $-\text{NR}_1\text{R}_2$ ) et/ou quaternaire ( $-\text{N}^+\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$ )

20 avec  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de  $\text{R}_4 + \text{R}_5 + \text{R}_1 + \text{R}_2 + \text{R}_3$  ne dépasse pas 7 ;

25 - l'anhydride maléique ;

- l'acide itaconique ;

- l'alcool vinylique de formule  $\text{CH}_2=\text{CHOH}$  ;

- l'acétate de vinyle de formule  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$  ;

- les N-vinylactames tels que la N-vinylpyrrolidone,

30 la N-vinylcaprolactame et la N-butyrolactame ;

- les vinyléthers de formule  $\text{CH}_2=\text{CHOR}$  dans laquelle  $\text{R}_6$  est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ;
- les dérivés hydrosolubles du styrène, notamment le 5 styrène sulfonate ;
- le chlorure de diméthyldiallyl ammonium ; et
- la vinylacétamide.

27. Emulsion selon l'une quelconque des 10 revendications 23 à 25, dans laquelle les unités hydrosolubles sont constituées en tout ou en partie d'un ou plusieurs des composants suivants :

- les polyuréthannes hydrosolubles,
- la gomme de xanthane,
- 15 - les alginates et leurs dérivés tels que l'alginate de propylèneglycol,
- les dérivés de cellulose et notamment la carboxyméthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose et l'hydroxyéthylcellulose 20 quaternisée,
- les galactomannanes et leurs dérivés tels que la gomme Konjac, la gomme de guar, l'hydroxypropylguar, l'hydroxypropylguar modifié par des groupements méthylcarboxylate de sodium, et le chlorure de guar 25 hydroxypropyl triméthyl ammonium, et
- la polyéthylène-imine.

28. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 23 à 27, dans laquelle les unités hydrosolubles ont une masse molaire allant de 30 1 000 g/mole à 5 000 000 g/mole lorsqu'elles

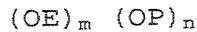
constituent le squelette hydrosoluble d'un polymère greffé, ou une masse molaire allant de 500 g/mole à 100 000 g/mole lorsqu'elles constituent un bloc d'un polymère multiblocs ou lorsqu'elles constituent les 5 greffons d'un polymère greffé.

29. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 23 à 28, dans laquelle les unités à LCST sont constituées d'un ou plusieurs des polymères 10 suivants :

- les polyéthers tels que le polyoxyde d'éthylène (POE), le polyoxyde de propylène (POP), et les copolymères statistiques d'oxyde d'éthylène (OE) et d'oxyde de propylène (OP),
- 15 - les polyvinylméthyléthers,
- les dérivés polymériques N-substitués de l'acrylamide tels que le poly N-isopropyl acrylamide, le poly N-éthyl acrylamide et les copolymères de N-isopropyl acrylamide ou de N-éthyl acrylamide et d'un 20 monomère vinylique répondant à la formule (I) donnée dans la revendication 9, ou d'un monomère choisi parmi l'anhydride maléique, l'acide itaconique, la vinylpyrrolidone, le styrène et ses dérivés, le chlorure de diméthyldiallyl ammonium, la 25 vinylacétamide, les vinyléthers et les dérivés de l'acétate de vinyle ; et
- le polyvinylcaprolactame et les copolymères de vinyl caprolactame et d'un monomère vinylique répondant à la formule (I) donnée dans la revendication 9, ou 30 d'un monomère choisi parmi l'anhydride maléique, l'acide itaconique, la vinylpyrrolidone, le styrène et

ses dérivés, le chlorure de diméthyldiallyl ammonium, la vinylacétamide, les vinyléthers et les dérivés de l'acétate de vinyle.

5       30. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 23 à 28, dans laquelle les unités à LCST sont constituées de poly oxyde de propylène de formule  $(\text{POP})_n$ ,  $n$  étant un nombre entier de 10 à 50, ou de copolymères statistiques d'oxyde d'éthylène (OE) et 10 d'oxyde de propylène (OP), représentés par la formule :



dans laquelle  $m$  est un nombre entier allant de 1 à 40, de préférence de 2 à 20, et  $n$  est un nombre entier allant de 10 à 60, de préférence de 20 à 50.

15

31. Emulsion selon la revendication 30, dans laquelle la masse molaire des unités à LCST est de 500 à 5 300 g/mole, de préférence de 1 500 à 4 000 g/mole.

20

32. Emulsion selon la revendication 29, dans laquelle les unités à LCST sont constituées par le poly-N-isopropylacrylamide ou le poly-N-éthylacrylamide, ou un copolymère de N-isopropylamide ou de N-éthylacrylamide et d'un monomère répondant à la 25 formule (I) donnée dans la revendication 9, ou d'un monomère choisi parmi l'anhydride maléique, l'acide itaconique, la vinylpyrrolidone, le styrène et ses dérivés, le chlorure de diméthyldiallyl ammonium, la vinylacétamide, l'alcool vinylique, l'acétate de 30 vinyle, les vinyléthers et les dérivés de l'acétate de vinyle.

33. Emulsion selon la revendication 32, dans laquelle la masse molaire des unités à LCST est de 1 000 g/mole à 500 000 g/mole, de préférence de 2 000 à 5 50 000 g/mole.

34. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 23 à 28, dans laquelle les unités à LCST sont constituées par un polyvinylcaprolactame ou un copolymère de vinylcaprolactame et d'un monomère vinylique répondant à la formule (I) donnée dans la revendication 9, ou d'un monomère choisi parmi l'anhydride maléique, l'acide itaconique, la vinylpyrrolidone, le styrène et ses dérivés, le chlorure de diméthyldiallyl ammonium, la vinylacétamide, l'alcool vinylique, l'acétate de vinyle, les vinyléthers et les dérivés de l'acétate de vinyle.

35. Emulsion selon la revendication 34, dans laquelle la masse molaire des unités à LCST est de 1 000 à 500 000 g/mol, de préférence de 2 000 à 50 000 g/mole.

36. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 23 à 35, dans laquelle la proportion massique des unités à LCST du polymère est de 5 à 70%, de préférence de 20 à 65% et mieux encore de 30 à 60%, par rapport au polymère.

37. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 23 à 36, dans laquelle la température de démixtion des unités à LCST est de 5 à 40°C pour une concentration massique des unités à LCST dans l'eau de 5 1%.

38. Emulsion selon l'une quelconque des revendication 23 à 37, dans laquelle la concentration massique en polymère de la phase aqueuse est inférieure 10 ou égale à 5%, de préférence de 0,01 à 5%.

39. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 23 à 38, dans laquelle la phase aqueuse comprend en outre un tensioactif émulsionnant à une 15 concentration ne dépassant pas 1%.

40. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 23 à 39, comprenant de plus un agent gélifiant.

20

41. Utilisation cosmétique de la composition moussante selon l'une quelconque des revendications 7 à 22, pour le nettoyage et/ou le démaquillage de la peau, y compris le cuir chevelu, les ongles, les cheveux, les 25 cils, les sourcils, les yeux, les muqueuses et les semi-muqueuses, et toute autre zone cutanée du corps et du visage.

42. Utilisation cosmétique d'une émulsion 30 cosmétique selon l'une quelconque des revendications 23 à 40, pour le traitement, le soin, la protection et/ou

le maquillage de la peau du visage et/ou du corps, des muqueuses (lèvres), du cuir chevelu et/ou des fibres kératiniques.

5           43. Procédé cosmétique de nettoyage et/ou de démaquillage de la peau, du cuir chevelu et/ou des cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique la composition de l'invention, sur la peau, sur le cuir chevelu et/ou sur les cheveux, en présence d'eau, et  
10          qu'on élimine la mousse formée et les résidus de salissure par rinçage à l'eau.

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

 établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI		
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes				
A	WO 98 29487 A (EMERSON HEATHER L ;MCKINNEY GEORGE W III (US); ORKISZ MICHAL (US);) 9 juillet 1998 (1998-07-09) ---		A61K47/32 A61K7/02 A61K7/06 A61K7/48 C08G81/02		
A	DURAND A ET AL: "Synthesis and thermoassociative properties in aqueous solution of graft copolymers containing poly(N-isopropylacrylamide) side chains" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 40, no. 17, août 1999 (1999-08), pages 4941-4951, XP004164960 ISSN: 0032-3861 ---				
A	WO 99 27924 A (GALDERMA SA ;BERGER ALVIN (CH); JOMARD ANDRE (FR)) 10 juin 1999 (1999-06-10) ---				
A	US 6 159 457 A (MOUGIN NATHALIE) 12 décembre 2000 (2000-12-12) ---				
D, A	WO 97 00275 A (MCKINNEY GEORGE W III ;ORKISZ MICHAL (US); TIMM MARY J (US); BROMB) 3 janvier 1997 (1997-01-03) ---		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.Cl.7)		
D, A	WO 95 24430 A (ALCON LAB INC ;UNIV WASHINGTON (US)) 14 septembre 1995 (1995-09-14) ---		C08L C08G A61K		
D, A	US 5 939 485 A (BROMBERG LEV ET AL) 17 août 1999 (1999-08-17) ---				
D, A	EP 0 629 649 A (SOFITECH NV) 21 décembre 1994 (1994-12-21) ---				
D, A	EP 0 583 814 A (PUMPTECH NV) 23 février 1994 (1994-02-23) -----				
2					
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur			
12 octobre 2001		Stienon, P			
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS					
X : particulièrement pertinent à lui seul					
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie					
A : arrière-plan technologique					
O : divulgation non-écrite					
P : document intercalaire					
T : théorie ou principe à la base de l'invention					
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.					
D : cité dans la demande					
L : cité pour d'autres raisons					
& : membre de la même famille, document correspondant					

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**  
**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0100480 FA 603671**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **12-10-2001**.  
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française.

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9829487	A	09-07-1998	AU WO	5906898 A 9829487 A1	31-07-1998 09-07-1998
WO 9927924	A	10-06-1999	EP AU BR EP WO US	0919230 A1 1438699 A 9815418 A 1035846 A2 9927924 A2 6280755 B1	02-06-1999 16-06-1999 25-09-2001 20-09-2000 10-06-1999 28-08-2001
US 6159457	A	12-12-2000	FR CA EP JP	2759286 A1 2226423 A1 0858795 A1 10218728 A	14-08-1998 10-08-1998 19-08-1998 18-08-1998
WO 9700275	A	03-01-1997	US AU CA EP WO AU AU CA EP EP WO WO	5939485 A 6385796 A 2230727 A1 0832151 A2 9700275 A2 5523996 A 5850196 A 2190255 A1 0759709 A1 0759710 A1 9628056 A1 9628057 A1	17-08-1999 15-01-1997 03-01-1997 01-04-1998 03-01-1997 02-10-1996 02-10-1996 19-09-1996 05-03-1997 05-03-1997 19-09-1996 19-09-1996
WO 9524430	A	14-09-1995	AU AU CA CN EP JP WO	692852 B2 2093295 A 2184814 A1 1145080 A 0748342 A1 10500148 T 9524430 A2	18-06-1998 25-09-1995 14-09-1995 12-03-1997 18-12-1996 06-01-1998 14-09-1995
US 5939485	A	17-08-1999	AU AU AU CA CA EP EP EP WO WO	5523996 A 5850196 A 6385796 A 2190255 A1 2230727 A1 0759709 A1 0759710 A1 0832151 A2 9628056 A1 9628057 A1	02-10-1996 02-10-1996 15-01-1997 19-09-1996 03-01-1997 05-03-1997 05-03-1997 01-04-1998 19-09-1996 19-09-1996

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**  
**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0100480 FA 603671**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **12-10-2001**.  
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française.

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5939485	A		WO	9700275 A2	03-01-1997
EP 0629649	A	21-12-1994	FR EP NO	2706471 A1 0629649 A1 942257 A	23-12-1994 21-12-1994 19-12-1994
EP 0583814	A	23-02-1994	FR CA DE DE DK EP JP NO	2694939 A1 2105184 A1 69321675 D1 69321675 T2 583814 T3 0583814 A1 6206954 A 932955 A	25-02-1994 21-02-1994 26-11-1998 11-03-1999 28-06-1999 23-02-1994 26-07-1994 21-02-1994

FOAMING EMULSIONS AND FOAMING COMPOSITIONS  
CONTAINING A POLYMER COMPRISING WATER-SOLUBLE UNITS  
AND UNITS WITH AN LCST, ESPECIALLY FOR COSMETIC  
USES

5

DESCRIPTION

**Technical field**

10 The present invention relates to a novel use of polymers comprising water-soluble units and units with an LCST, in particular in foaming emulsions and compositions, that are especially cosmetic.

15 **Prior art**

Polymers comprising water-soluble units and units with an LCST have been described in the following documents: D. Hourdet et al., Polymer, 1994, Vol. 20 35, No. 12, pages 2624 to 2630 [1]; F. L'Alloret et al., Coll. Polym. Sci., 1995, Vol. 273, No. 12, pages 1163-1173 [2]; F. L'Alloret et al., Revue de l'Institut Français du Pétrole, 1997, Vol. 52, No. 2, pages 117-128 [3]; EP-A-0 583 814 [4] and EP-A-0 25 629 649 [5].

As described in these documents, these polymers comprise water-soluble units and units with an LCST, which have in water a lower critical solution 30 temperature. Thus, these units with an LCST are units whose solubility in water is modified beyond a certain temperature. They are units having a heat-induced demixing temperature (or cloud point) defining their region of water solubility. The 35 minimum demixing temperature obtained as a function

of the polymer concentration is known as the "LCST" (Lower Critical Solution Temperature). For each polymer concentration, a heat-induced demixing temperature is observed; it is higher than the 5 LCST, which is the minimum point of the curve. Below this temperature, the polymer is water-soluble, and above this temperature, the polymer loses its water solubility.

10 Thus, these polymers have water-gelling properties brought about by increasing the temperature. These properties may be exploited for uses in the petroleum field, as described in documents [4] and [5].

15 WO-A-95/24430 [6] also describes copolymers comprising units with an LCST and pH-sensitive units, which have heat-induced gelling properties. These copolymers are used for the controlled 20 release of active principles in the pharmaceutical field and in the cosmetic field, in the form of solid particles or in formulations such as liquids, gels or ointments. The gels obtained with these copolymers are opaque and have an LCST, unlike the 25 polymers of the invention which comprise units with an LCST but whose overall behaviour is not of LCST type and which lead to transparent gels.

30 US-A-5 939 485 [7] and WO 97/00275 [8] describe reversible-gelling polymer systems comprising a sensitive component capable of aggregating in response to a change in an external stimulus and a structural component. The external stimulus may be the temperature. The sensitive component may be a 35 block copolymer such as a Poloxamer, for example a

Pluronic®, which aggregates microscopically beyond a critical temperature not corresponding to an LCST. A nonionic surfactant may also be used as a sensitive component. These polymers have heat-  
5 induced gelling properties and may be used in the pharmaceutical field to deliver medicinal products and in many other fields including the cosmetics field. Example 34 of WO 97/00275 [8] illustrates cosmetic formulations comprising the poloxamer-  
10 acrylic derivative system with addition of nonionic, anionic and cationic surfactants.

In these formulations, the sensitive component of the polymer system has a different behaviour from  
15 that of units with an LCST during heating. Thus, when it is heated to about 30-40°C, it exhibits a temperature of micellization, that is to say an aggregation at the microscopic scale, and then, when it is heated further, a higher LCST  
20 temperature. This LCST corresponds to a macroscopic aggregation between the molecules. It is explained in WO-A-97/00275 [8] on pages 16 and 17 that the gelation and the LCST are observed at temperatures that differ by about 70°C. This shows that these  
25 polymers are different from those of our application.

Document WO-A-98/48768 [9] also discloses cosmetic compositions using a reversible heat-induced  
30 gelling polymer system, comprising polyacrylic acid and a poloxamer. This polymer is thus different from the polymers of the invention.

WO-A-00/35961 [10] describes the preparation of  
35 polymers with properties of heat-induced thickening

by emulsion polymerization and the use of these polymers in pharmaceutical and cosmetic compositions. These polymers may be copolymers containing water-soluble units and units with an 5 LCST based on alkylene oxide. It is envisaged to add nonionic surfactants to the polymers to reinforce their heat-induced thickening properties.

Thus, it emerges from these documents that polymers 10 comprising water-soluble units and units with an LCST have heat-induced gelling or heat-induced thickening properties.

#### **Description of the invention**

15

According to the invention, it has been discovered that polymers comprising water-soluble units and units with an LCST, the units with an LCST having in water a demixing temperature of from 5 to 40°C 20 at a concentration of 1% by mass in water, furthermore had the advantageous property of lowering the surface tension or the interface tension of the water, and of consequently being able to be used for the manufacture of foaming 25 compositions and emulsions.

Thus, one subject of the invention is the use of a polymer comprising water-soluble units and units with an LCST, the units with an LCST having in 30 water a demixing temperature of from 5 to 40°C at a concentration of 1% by mass in water, to lower the surface tension or the interface tension of water.

According to one advantageous characteristic of the 35 invention, the lowering of the surface tension or

of the interface tension of water is of at least 15 mN/m for a concentration of polymer in water of 0.1% by mass in the temperature range from 5 to 80°C.

5

Moreover, this effect of lowering the surface tension or the interface tension of water is reinforced when the temperature becomes higher than the demixing temperature of the units with an LCST.

10 In this case, the lowering of the surface tension or of the interface tension of water is of at least 20 mN/m for a concentration of polymer in water of 0.1% by mass when the temperature is higher than the demixing temperature of the units with an LCST  
15 at this concentration.

These interface properties of polymers comprising water-soluble units and units with an LCST may be exploited for the manufacture of foams, oil-in-water emulsions or water-in-oil-in-water (W/O/W) multiple emulsions, without surfactant or containing a very small amount of surfactant.

25 Foams are dispersions of bubbles of gas, in particular of air, in an aqueous continuous phase. In cosmetic cleansing compositions, these bubbles are stabilized by surfactants whose concentration ranges from 5% to 20% by mass. These amphiphilic species of low molecular mass ( $M < 2000$  g/mol) have 30 the drawback of having a relatively aggressive nature with respect to the skin.

Oil-in-water (O/W) emulsions are dispersions of oily globules in an aqueous continuous phase. These 35 cosmetic O/W emulsions or W/O/W multiple emulsions

may be stabilized by amphiphilic species of varied nature:

5           - surfactants, which are characterized by their low molar mass (<2000 g/mol),  
- amphiphilic gelling agents of microgel type, such as Pemulen TR1 (Goodrich), and  
- dimethicone copolyol derivatives used in the presence of silicone oil.

10

Each of these compounds has limitations for use:

15           - surfactants have a relatively aggressive nature with respect to the skin;  
- amphiphilic gelling agents of microgel type are limited in number and all lead to gelled textures of the same type,  
- dimethicone copolyol derivatives are specific for silicone oils.

20

Moreover, the stability of the emulsions is generally reduced when the temperature increases, which may lead to phenomena of phase separation during storage of the emulsions on account of 25 variations in temperature.

Thus, for cosmetic uses, it is advantageous to have available agents:

30           - that allow cosmetic emulsions and foams to be stabilized, especially over a wide temperature range (5°C-80°C),  
- that have little aggressive nature on the skin, and

- that can give a wide range of textures, fluid or thickened/gelled.

According to the invention, it has been found that  
5 polymers comprising water-soluble units and units  
with an LCST with suitable demixing temperatures  
make it possible to obtain foams and emulsions  
without surfactant or containing only a very small  
amount of surfactant, and thus having little  
10 aggressive nature on the skin, that are stable in  
the temperature range from 5 to 80°C and that can  
give a wide range of textures.

Thus, a subject of the invention is also a foaming  
15 composition comprising an aqueous phase containing  
a polymer comprising water-soluble units and units  
with an LCST, the units with an LCST having in  
water a demixing temperature of from 5 to 40°C at a  
concentration of 1% by mass in water.

20 The invention also relates to an oil-in-water  
emulsion comprising an aqueous phase and an oily  
phase dispersed in the aqueous phase, in which the  
aqueous phase comprises a polymer comprising water-  
25 soluble units and units with an LCST, the units  
with an LCST having in water a demixing temperature  
of from 5 to 40°C at a concentration of 1% by mass  
in water.

30 The invention also relates to a water-in-oil-in-  
water emulsion comprising a water-in-oil emulsion  
dispersed in an outer aqueous phase, in which the  
outer aqueous phase comprises a polymer comprising  
water-soluble units and units with an LCST, the  
35 units with an LCST having in water a demixing

temperature of from 5 to 40°C at a concentration of 1% by mass in water.

5 The polymers used in the invention may be block polymers or grafted polymers, which comprise, on the one hand, water-soluble units and, on the other hand, units with an LCST as defined above.

10 The polymers used in the context of the invention may thus be block polymers comprising, for example, water-soluble blocks alternating with LCST blocks.

15 These polymers may also be in the form of grafted polymers whose backbone is formed from water-soluble units, bearing LCST grafts. These polymers may also be in the form of grafted polymers whose backbone is formed from units with an LCST, bearing water-soluble grafts.

20 These structures may be partially crosslinked.

It is pointed out in the present text that the terms "water-soluble unit" and "LCST unit" do not include the groups linking together, on the one hand, the water-soluble units and, on the other hand, the units with an LCST, the linking units being derived from the reaction of the reactive sites borne, on the one hand, by precursors of the water-soluble units and, on the other hand, by precursors of the units with an LCST.

35 Water-soluble units in these polymers are units that are soluble in water at a temperature of from 5°C to 80°C, to a proportion of at least 10 g/l and preferably at least 20 g/l.

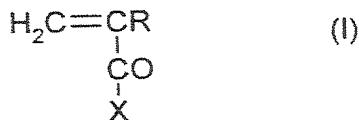
However, the term "water-soluble units" also means units not necessarily having the solubility mentioned above, but which in aqueous solution at 5 1% by weight, from 5°C to 80°C, allow the production of a solution that is macroscopically homogeneous and transparent, that is to say having a maximum light transmittance value, irrespective of the wavelength of between 400 and 800 nm, 10 through a sample 1 cm thick, of at least 85% and preferably of at least 90%.

These water-soluble units do not have a heat-induced demixing temperature of LCST type.

15 These water-soluble units may be obtained by free-radical polymerization of vinyl monomers, or by polycondensation, or alternatively may consist of natural polymers or modified existing natural polymers.

20 By way of example, mention may be made of the following monomers, which may be used to form the said water-soluble units, alone or as a mixture:

25 - (meth)acrylic acid;  
 - vinyl monomers of formula (I) below:



30 in which:  
 - R is chosen from H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> or -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, and  
 - X is chosen from:

- alkyl oxides of  $-OR'$  type in which  $R'$  is a linear or branched, saturated or unsaturated hydrocarbon radical containing from 1 to 6 carbon atoms, optionally substituted with at least one halogen atom (iodine, bromine, chlorine or fluorine); a sulphonic ( $-SO_3^-$ ), sulphate ( $-SO_4^-$ ), phosphate ( $-PO_4H_2$ ); hydroxyl ( $-OH$ ); primary amine ( $-NH_2$ ); secondary amine ( $-NHR_1$ ),  
5 tertiary amine ( $-NR_1R_2$ ) or quaternary amine ( $-N^+R_1R_2R_3$ ) group with  $R_1$ ,  $R_2$  and  $R_3$  being, independently of each other, a linear or branched, saturated or unsaturated hydrocarbon radical containing 1 to 6  
10 carbon atoms, with the proviso that the sum of the carbon atoms of  $R' + R_1 + R_2 + R_3$  does not exceed 7; and
- $-NH_2$ ,  $-NHR_4$  and  $-NR_4R_5$  groups in which  $R_4$  and  $R_5$  are, independently of each other, linear or branched, saturated or unsaturated hydrocarbon radicals containing 1 to 6 carbon atoms, with the proviso that the total number of carbon atoms in  $R_4 + R_5$  does  
20 not exceed 7, the said  $R_4$  and  $R_5$  optionally being substituted with a halogen atom (iodine, bromine, chlorine or fluorine); a hydroxyl ( $-OH$ ); sulphonic ( $-SO_3^-$ ), sulphate ( $-SO_4^-$ ); phosphate ( $-PO_4H_2$ ); primary amine ( $-NH_2$ ); secondary amine ( $-NHR_1$ ), tertiary amine ( $-NR_1R_2$ ) and/or quaternary amine  
25 ( $-N^+R_1R_2R_3$ ) group with  $R_1$ ,  $R_2$  and  $R_3$  being, independently of each other, a linear or branched, saturated or unsaturated hydrocarbon radical containing 1 to 6  
30 carbon atoms, with the proviso that the total number of carbon atoms in  $R_4 + R_5$  does not exceed 7, the said  $R_4$  and  $R_5$  optionally being substituted with a halogen atom (iodine, bromine, chlorine or fluorine); a hydroxyl ( $-OH$ ); sulphonic ( $-SO_3^-$ ), sulphate ( $-SO_4^-$ ); phosphate ( $-PO_4H_2$ ); primary amine ( $-NH_2$ ); secondary amine ( $-NHR_1$ ), tertiary amine ( $-NR_1R_2$ ) and/or quaternary amine  
35 ( $-N^+R_1R_2R_3$ ) group with  $R_1$ ,  $R_2$  and  $R_3$  being, independently of each other, a linear or branched, saturated or unsaturated hydrocarbon radical containing 1 to 6

carbon atoms, with the proviso that the sum of the carbon atoms of  $R_4 + R_5 + R_1 + R_2 + R_3$  does not exceed 7;

- maleic anhydride;
- 5 - itaconic acid;
- vinyl alcohol of formula  $CH_2=CHOH$ ;
- vinyl acetate of formula  $CH_2=CH-OCOCH_3$ ;
- N-vinyl lactams such as N-vinylpyrrolidone, N-vinylcaprolactam and N-butyrolactam;
- 10 - vinyl ethers of formula  $CH_2=CHOR_6$  in which  $R_6$  is a linear or branched, saturated or unsaturated hydrocarbon radical containing from 1 to 6 carbons;
- water-soluble styrene derivatives, especially styrene sulphonate;
- 15 - dimethyldiallylammonium chloride; and
- vinylacetamide.

Among the polycondensates and the natural polymers 20 or modified natural polymers that may constitute all or part of the water-soluble units, mention may be made of:

- water-soluble polyurethanes,
- 25 - xanthan gum, especially the product sold under the names Keltrol T and Keltrol SF by Kelco; or Rhodigel SM and Rhodigel 200 from Rhodia;
- 30 - alginates (Kelcosol from Monsanto) and derivatives thereof such as propylene glycol alginate (Kelcolloid LVF from Kelco);
- cellulose derivatives and especially carboxymethylcellulose (Aquasorb A500,

Hercules), hydroxypropylcellulose, hydroxyethylcellulose and quaternized hydroxyethylcellulose;

5 - galactomannans and derivatives thereof, such as Konjac gum, guar gum, hydroxypropylguar, hydroxypropylguar modified with sodium methylcarboxylate groups (Jaguar XC97-1, Rhodia),  
10 hydroxypropyltrimethylammonium guar chloride.

Mention may also be made of polyethyleneimine.

15 The water-soluble units preferably have a molar mass ranging from 1000 g/mol to 5 000 000 g/mol when they constitute the water-soluble backbone of a grafted polymer.

20 These water-soluble units preferably have a molar mass ranging from 500 g/mol to 100 000 g/mol when they constitute one block of a multiblock polymer or alternatively when they constitute the grafts of a grafted polymer or comb polymer.

25 The units with an LCST of the polymers used in the invention may be defined as being units whose water solubility is modified beyond a certain temperature. They are units with a heat-induced  
30 demixing temperature (or cloud point) defining their region of solubility in water. The minimum demixing temperature obtained as a function of the polymer concentration is referred to as the "LCST" (Lower Critical Solution Temperature). For each  
35 polymer concentration, a heat-induced demixing

temperature is observed; it is higher than the LCST, which is the minimum point of the curve. Below this temperature, the polymer is soluble in water; above this temperature, the polymer loses 5 its solubility in water.

The expression "soluble in water at a temperature T" means that the units have a solubility at T of at least 1 g/l and preferably of at least 2 g/l.

10 The measurement of the LCST may be performed visually: the temperature at which the cloud point of the aqueous solution appears is determined; this cloud point is reflected by the opacification of 15 the solution, or the loss of transparency.

20 In general, a transparent composition will have a maximum light transmittance value, irrespective of the wavelength of between 400 and 800 mm, through a sample 1 cm thick, of at least 85% and preferably of at least 90%.

25 The transmittance may be measured by placing a sample 1 cm thick in the light beam of a spectrophotometer working at the wavelengths of the light spectrum.

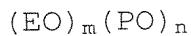
30 The units with an LCST in the polymers used in the invention may consist of one or more of the following polymers:

35 - polyethers such as polyethylene oxide (PEO), polypropylene oxide (PPO) or random copolymers of ethylene oxide (EO) and of propylene oxide (PO),

- polyvinyl methyl ether,
- poly-N-isopropylacrylamide and poly-N-ethylacrylamide, and
- polyvinylcaprolactam.

5

Preferably, the units with an LCST consist of polypropylene oxide  $(\text{PPO})_n$  with n being an integer from 10 to 50, or random copolymers of ethylene oxide (EO) and of propylene oxide (PO), represented 10 by the formula:



in which m is an integer ranging from 1 to 40 and 15 preferably from 2 to 20, and n is an integer ranging from 10 to 60 and preferably from 20 to 50.

Preferably, the molar mass of these units with an LCST is from 500 to 5300 g/mol and especially from 20 1500 to 4000 g/mol.

It has been found that the random distribution of the EO and PO units is reflected by the existence of a lower critical solution temperature, beyond 25 which a macroscopic phase separation is observed. This behaviour is different from that of block  $(\text{EO})$   $(\text{PO})$  copolymers, which form micelles beyond a critical temperature known as the micellization temperature (macroscopic aggregation).

30

The units with an LCST may thus especially be derived from aminated, especially monoamino, diamino or triamino, random copolymers of ethylene oxide and of propylene oxide. Among the 35 commercially available units with an LCST that may

be mentioned are the copolymers sold under the name Jeffamine by Huntsman, and especially Jeffamine XTJ-507 (M-2005), Jeffamine D-2000 and Jeffamine XTJ-509 (or T-3000).

5

The units with an LCST may also be derived from random EO/PO copolymers containing OH end groups, such as those sold under the name Polyglycols P41 and B11 by Clariant.

10

Polymeric and copolymeric N-substituted acrylamide derivatives having an LCST, and also polyvinylcaprolactam and vinyl caprolactam copolymers may also be used in the invention as 15 units with an LCST.

As examples of polymeric N-substituted acrylamide derivatives having an LCST, mention may be made of poly-N-isopropylacrylamide, poly-N-ethylacrylamide 20 and copolymers of N-isopropylacrylamide (or of N-ethylacrylamide) and of a vinyl monomer having the formula (I) given above, or of a monomer chosen from maleic anhydride, itaconic acid, vinylpyrrolidone, styrene and its derivatives, 25 dimethyldiallylammonium chloride, vinylacetamide, vinyl ethers and vinyl acetate derivatives.

The molar mass of these polymers is preferably from 30 1000 g/mol to 500 000 g/mol and preferably from 2000 to 50 000 g/mol.

These polymers may be synthesized by free-radical polymerization using a pair of initiators such as aminoethanethiol hydrochloride, in the presence of

potassium persulphate, so as to obtain units with an LCST with a reactive amino end group.

As examples of vinylcaprolactam copolymers, mention 5 may be made of copolymers of vinylcaprolactam and of a vinyl monomer of formula (I) given above, or of a monomer chosen from maleic anhydride, itaconic acid, vinylpyrrolidone, styrene and its derivatives, dimethyldiallylammonium chloride, 10 vinylacetamide, vinyl alcohol, vinyl acetate, vinyl ethers and vinyl acetate derivatives.

The molar mass of these vinylcaprolactam polymers or copolymers is generally from 1000 g/mol to 15 500 000 g/mol and preferably from 2000 to 50 000 g/mol.

These compounds may be synthesized by free-radical polymerization using a pair of initiators such as 20 aminoethanethiol hydrochloride, in the presence of potassium persulphate, so as to obtain units with an LCST with a reactive amino end group.

The proportion by mass of units with an LCST in the 25 final polymer is preferably from 5% to 70%, especially from 20% to 65% and particularly from 30% to 60% by weight relative to the final polymer.

As defined above, the demixing temperature of the 30 said units with an LCST is from 5°C to 40°C and preferably from 10°C to 35°C, for a concentration by mass in water of 1% by weight of the said units with an LCST.

The polymers used in the context of the invention may be readily prepared by a person skilled in the art on the basis of his general knowledge, using grafting, copolymerization or coupling reaction processes.

When the final polymer is in the form of a grafted polymer, especially having a water-soluble backbone with side chains with an LCST, it is possible to 10 prepare it by grafting units with an LCST containing at least one reactive end group, especially an amino end group, onto a water-soluble polymer forming the backbone, bearing at least 10% (on a molar basis) of reactive groups such as 15 carboxylic acid functions. This reaction may be carried out in the presence of a carbodiimide such as dicyclohexylcarbodiimide or 1-(3-dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide hydrochloride, in a solvent such as N- 20 methylpyrrolidone or water.

Another possibility for preparing grafted polymers consists in copolymerizing, for example, a macromonomer with an LCST (chain with an LCST 25 described above with a vinyl end group) and a water-soluble vinyl monomer such as acrylic acid or vinyl monomers of formula (I).

When the final polymer is in the form of a block 30 polymer, it is possible to prepare it by coupling between water-soluble units and units with an LCST, these units having complementary reactive sites at each end.

In the case of grafting processes and coupling processes, the reactive sites of the units with an LCST may be amine functions, especially monoamines, diamines or triamines, and OH functions. In this 5 case, the reactive sites of the water-soluble units may be carboxylic acid functions.

As has been seen previously, the foaming 10 compositions of the invention comprise an aqueous phase containing a polymer comprising water-soluble units and units with an LCST, as defined above. Generally, the concentration by mass of polymer in the aqueous phase is less than or equal to 5%, preferably from 0.01 to 5% and better still from 15 0.02 to 4% of the weight of the aqueous phase.

The aqueous phase may furthermore comprise a 20 foaming surfactant in a small amount, for example in a concentration by mass of less than or equal to 5% and preferably less than or equal to 4% by weight relative to the weight of aqueous phase.

The foaming surfactants used may be nonionic, anionic, amphoteric or zwitterionic surfactants. 25 Preferably, the foaming surfactant(s) is(are) chosen from nonionic surfactants.

Nonionic surfactants that may be mentioned, for 30 example, are alkylpolyglycosides (APG), esters of polyols and of fatty acids, esters of polyethylene glycols and of fatty acids, derivatives of fatty alcohols and of polyols (ethers), and oxyalkylenated (oxyethylenated and/or oxypropylenated) derivatives of these compounds. 35 Mention may also be made of maltose esters,

polyglycerolated fatty alcohols, glucamine derivatives, for instance 2-ethylhexyloxycarbonyl-N-methylglucamine, and mixtures thereof.

5 Alkylpolyglucosides which may be mentioned, for example, are decylglucoside (Alkyl-C9/C11-polyglucoside (1.4)), for instance the product solid under the name Mydol 10 by the company Kao Chemicals, the product sold under the name 10 Plantaren 2000 UP and Plantacare 2000 UP by the company Henkel, and the product sold under the name Oramix NS 10 by the company SEPPIC; caprylyl/capryl glucoside, for instance the product sold under the name Oramix CG 110 by the company SEPPIC or under 15 the name Lutensol GD 70 by the company BASF; laurylglucoside, for instance the products sold under the names Plantaren 1200 N and Plantacare 1200 by the company Henkel; and coco-glucoside, for instance the product sold under the name Plantacare 20 818/UP by the company Henkel, and mixtures thereof.

The maltose derivatives are, for example, those described in document EP-A-566 438 [11], such as 25 O-octanoyl-6'-D-maltose or O-dodecanoyle-6'-D-maltose described in document FR-2 739 566 [12].

Among the polyglycerolated fatty alcohols that may be mentioned are polyglycerolated dodecanediol (3.5 mol of glycerol), this product being sold 30 under the name Chimexane NF by the company Chimex. Anionic surfactants which may be used, for example, are carboxylates, amino acid derivatives, alkyl sulphates, alkyl ether sulphates, sulphonates, isethionates, taurates, sulphosuccinates, alkyl 35 sulphoacetates, phosphates and alkyl phosphates,

polypeptides, anionic derivatives of alkyl polyglucoside, fatty acid soaps, and mixtures thereof.

5 Carboxylates which may be mentioned, for example, are alkali metal salts of N-acylamino acids; amidoether carboxylates (AEC), for instance sodium lauryl amidoether carboxylate (3 EO) sold under the name Akypo Foam 30 by the company Kao Chemicals; 10 polyoxyethylenated carboxylic acid salts, for instance oxyethylenated (6 EO) sodium lauryl ether carboxylate (65/25/10 C12-14-16) sold under the name Akypo Soft 45 NV by the company Kao Chemicals; polyoxyethylenated fatty acids of olive oil and of 15 carboxymethyl, for instance the product sold under the name Olivem 400 by the company Biologia E Tecnologia; oxyethylenated (6 EO) sodium tridecyl ether carboxylate sold under the name Nikkol ECTD-6NEX by the company Nikkol; sodium 2-(2- 20 hydroxyalkyloxy)acetate sold under the name Beaulight SHAA by the company Sanyo.

The amino acid derivatives may be chosen, for example, from sarcosinates and especially acyl 25 sarcosinates, for instance sodium lauroyl sarcosinate sold under the name Sarkosyl NL 97 by the company Ciba or sold under the name Oramix L 30 by the company SEPPIC, sodium myristoyl sarcosinate, sold under the name Nikkol Sarcosinate 30 MN by the company Nikkol, sodium palmitoyl sarcosinate, sold under the name Nikkol Sarcosinate PN by the company Nikkol; alaninates, for instance sodium lauroyl-N-methylamidopropionate sold under the name Sodium Nikkol Alaninate LN 30 by the 35 company Nikkol or sold under the name Alanone Ale

by the company Kawaken, and triethanolamine N-lauroyl-N-methylalanine, sold under the name Alanone Alta by the company Kawaken; N-acylglutamates, for instance triethanolamine 5 monococoylglutamate sold under the name Acylglutamate CT-12 by the company Ajinomoto, triethanolamine lauroyl glutamate sold under the name Acylglutamate LT-12 by the company Ajinomoto and monosodium N-lauroyl-L-glutamate sold under the 10 name Amisoft LS-11 by the company Ajinomoto; aspartates, for instance the mixture of triethanolamine N-lauroylaspartate and triethanolamine N-myristoylaspartate, sold under the name Asparack LM-TS2 by the company Mitsubishi; 15 citrates, and mixtures thereof.

Glycine derivatives that may be mentioned are sodium N-cocoylglycinate and potassium N-cocoylglycinate, for instance the products sold 20 under the names Amilite GCS-12 and Amilite GCK-12 by the company Ajinomoto.

Alkyl ether sulphates that may be mentioned, for example, are sodium lauryl ether sulphate (70/30 25 C12-14) (2.2 EO) sold under the names Sipon AOS 225 or Texapon N702 Pate by the company Henkel, ammonium lauryl ether sulphate (70/30 C12-14) (3 EO) sold under the name Sipon LEA 370 by the company Henkel, and ammonium (C12-C14)alkyl ether 30 (9 EO) sulphate sold under the name Rhodapex AB/20 by the company Rhodia Chimie.

Sulphonates that may be mentioned, for example, are  $\alpha$ -olefin sulphonates, for instance sodium  $\alpha$ -olefin 35 sulphonate (C14-16) sold under the name Bio-Terge

AS-40 by the company Stepan, sold under the names Witconate AOS Protégé and Sulframine AOS PH 12 by the company Witco or sold under the name Bio-Terge AS-40 CG by the company Stepan, secondary sodium 5 olefin sulphonate sold under the name Hostapur SAS 30 by the company Clariant; linear alkyl aryl sulphonates, for instance sodium xylene sulphonate sold under the names Manrosol SXS30, Manrosol SXS40 and Manrosol SXS93 by the company Manro.

10

Isethionates that may be mentioned are acylisethionates, for instance sodium cocoyl isethionate, such as the product sold under the name Jordapon CI P by the company Jordan.

15

Taurates that may be mentioned are the sodium salt of palm kernel oil methyl taurate sold under the name Hostapon CT Pâte by the company Clariant; N-acyl N-methyltaurates, for instance sodium N-cocoyl 20 N-methyltaurate sold under the name Hostapon LT-SF by the company Clariant or sold under the name Nikkol CMT-30-T by the company Nikkol, and sodium palmitoyl methyltaurate sold under the name Nikkol PMT by the company Nikkol.

25

Sulphosuccinates that may be mentioned, for example, are oxyethylenated (3 EO) lauryl mono-sulphosuccinate (70/30 C12-C14) sold under the names Setacin 103 Special, Rewopol SB-FA 30 K 4 by 30 the company Witco, the disodium salt of a C12-C14 alkyl hemisulphosuccinate, sold under the name Setacin F Special Paste by the company Zschimmer Schwarz, oxyethylenated (2 EO) disodium oleamidosulphosuccinate sold under the name 35 Standapol SH 135 by the company Henkel,

oxyethylenated (5 EO) lauramide monosulphosuccinate sold under the name Lebon A-5000 by the company Sanyo, the disodium salt of oxyethylenated (10 EO) lauryl citrate monosulphosuccinate sold under the 5 name Rewopol SB CS 50 by the company Witco, and ricinoleic monoethanolamide monosulphosuccinate sold under the name Rewoderm S 1333 by the company Witco.

10 Phosphates and alkyl phosphates that may be mentioned, for example, are monoalkyl phosphates and dialkyl phosphates, such as lauryl monophosphate sold under the name MAP 20 by the company Kao Chemicals, the potassium salt of 15 dodecylphosphoric acid, as a mixture of monoester and diester (predominantly diester) sold under the name Crafol AP-31 by the company Cognis, the mixture of monoester and diester of octylphosphoric acid, sold under the name Crafol AP-20 by the 20 company Cognis, the mixture of ethoxylated (7 mol of EO) 2-butyloctanol monoester and diester of phosphoric acid, sold under the name Isofol 12 7 EO-Phosphate Ester by the company Condea, the potassium or triethanolamine salt of mono(C12- 25 C13)alkyl phosphate sold under the references Arlatone MAP 230K-40 and Arlatone MAP 230T-60 by the company Uniqema, and potassium lauryl phosphate sold under the name Dermalcare MAP XC-99/09 by the company Rhodia Chimie.

30 The polypeptides are obtained, by condensing a fatty chain onto the amino acids of cereals and especially of wheat and oat. Polypeptides that may be mentioned, for example, are the potassium salt 35 of hydrolyzed lauroyl wheat protein, sold under the

name Aminofoam W OR by the company Croda, the triethanolamine salt of hydrolyzed cocoyl soybean protein, sold under the name May-Tein SY by the company Maybrook, the sodium salt of oat lauroyl 5 amino acids, sold under the name Proteol Oat by the company SEPPIC, collagen hydrolyzate grafted onto coconut fatty acid, sold under the name Geliderm 3000 by the company Deutsche Gelatine, soybean proteins acylated with hydrogenated coconut acids, 10 sold under the name Proteol VS 22 by the company SEPPIC.

The anionic alkyl-polyglucoside derivatives may especially be citrates, tartrates, 15 sulphosuccinates, carbonates and glycerol ethers obtained from alkyl polyglucosides. Examples that may be mentioned are the sodium salt of cocoylpolyglucoside tartaric ester (1,4), sold under the name Eucarol AGE-ET by the company 20 Cesalpinia, the disodium salt of cocoylpolyglucoside sulphosuccinic ester (1,4), sold under the name Essai 512 MP by the company SEPPIC, the sodium salt of cocoyl polyglucoside citric ester (1,4) sold under the name Eucarol AGE- 25 EC® by the company Cesalpinia. Another anionic holoside derivative may be sodium dodecyl-D- galactoside uronate sold under the name Dodecyl-D- Galactoside Uronate de Sodium by the company Soliance.

30 Fatty acid soaps that may be used as anionic surfactants are fatty acids of natural or synthetic origin, saponified with a mineral or organic base. The fatty chain may contain from 6 to 22 carbon 35 atoms and preferably from 8 to 18 carbon atoms. The

mineral or organic base may be chosen from alkali metals and alkaline-earth metals, amino acids and amino alcohols. Salts that may be used, for example, are the sodium, potassium, magnesium, 5 triethanolamine, N-methylglucamine, lysine and arginine salts. Soaps that may be mentioned, for example, are the potassium or sodium salts of lauric, myristic, palmitic or stearic acid (potassium or sodium laurate, myristate, palmitate 10 or stearate), and mixtures thereof.

Amphoteric and zwitterionic surfactants that may be used, for example, are betaines, N-alkylamidobetaines and derivatives thereof, glycine 15 derivatives, sultaines, alkyl polyaminocarboxylates and alkylamphoacetates, and mixtures thereof.

Betaines that may be mentioned, for example, are cocobetaine, for instance the product sold under 20 the name Dehyton AB-30 by the company Henkel, lauryl betaine, for instance the product sold under the name Genagen KB by the company Clariant, oxyethylenated (10 EO) lauryl betaine, for instance the product sold under the name Lauryl Ether 25 (10 EO) Betaine by the company Shin Nihon Rica, oxyethylenated stearyl betaine (10 EO), for instance the product sold under the name Stearyl Ether (10 EO) Betaine by the company Shin Nihon Rica.

Examples of N-alkylamido betaines and derivatives 30 thereof that may be mentioned are cocoamidopropyl betaine sold under the name Lebon 2000 HG by the company Sanyo, or sold under the name Empigen BB by the company Albright & Wilson, and lauramidopropyl betaine sold under the name Rewoteric AMB12P by the 35 company Witco.

Examples of sultaines that may be mentioned include cocoylamidopropylhydroxysulphobetaine sold under the name Crosultaine C-50 by the company Croda.

5

Examples of alkyl polyaminocarboxylates (APAC) that may be mentioned are sodium cocoylpolyaminocarboxylate, sold under the name Ampholak 7 CX/C and Ampholak 7 CX by the company Akzo Nobel, sodium stearylpolyamidocarboxylate, sold under the name Ampholak 7 TX/C by the company Akzo Nobel, and sodium carboxymethyloleylpolypropylamine sold under the name Ampholak X07/C by the company Akzo Nobel.

15

Examples of alkylamphoacetates that may be mentioned are N-disodium N-cocoyl-N-carboxymethoxyethyl-N-carboxymethylethylenediamine (CTFA name: disodium cocamphodiacetate), for instance the product sold under the name Miranol C2M Concentré NP by the company Rhodia Chimie, and N-sodium N-cocoyl-N-hydroxyethyl-N-carboxymethylethylenediamine (CTFA name: sodium cocamphoacetate).

25

Among these surfactants, those that may be in powder form are, for example, sodium cocoylisethionate, ricinoleic monoethanolamide monosulphosuccinate sold under the name Rewoderm S 1333 by the company Witco, monosodium N-lauroyl-L-glutamate (Amisoft LS-11) and sodium palmitoyl methyltaurate sold under the name Nikkol PMT by the company Nikkol.

In the case of the oil-in-water emulsions of the invention, the aqueous phase comprises a polymer comprising water-soluble units and units with an LCST, as defined above, and the concentration by mass of polymer in the aqueous phase is less than or equal to 5%, preferably from 0.01 to 5% and better still from 0.02 to 4% by weight of aqueous phase.

10 The aqueous phase may furthermore contain an additional emulsifying surfactant in very small amounts, not exceeding 1%.

15 Emulsifying surfactants that may especially be mentioned are nonionic emulsifiers and, for example, the products of addition of from 1 to 200 mol of ethylene oxide or of propylene oxide to partial esters of polyols containing 2 to 16 carbon atoms and of fatty acids containing 12 to 22 carbon atoms, for instance fatty acid esters of 20 polyethylene glycol such as PEG-100 stearate, PEG-50 stearate and PEG-40 stearate; fatty acid esters of polyols such as glyceryl stearate, sorbitan tristearate and oxyethylenated sorbitan stearates 25 sold under the trade names Tween® 20 or Tween® 60, sugar esters, for instance sucrose stearate, and mixtures thereof.

30 In the foaming compositions and the emulsions of the invention, the aqueous phase may consist of a physiologically acceptable medium allowing a topical application and especially a cosmetic application.

In the present patent application, the expression "physiologically acceptable medium" means a medium that is compatible with all keratin materials such as the skin, including the scalp, the nails, mucous 5 membranes, the eyes and the hair or any other area of body skin.

The physiologically acceptable medium for the foaming compositions and the emulsions of the 10 invention comprises water. The amount of water may range from 20 to 99.98% by weight and preferably from 40 to 95% by weight relative to the total weight of the composition.

15 The water used may be, besides water, a floral water such as cornflower water, a mineral water such as eau de Vittel, eau de Lucas or eau de la Roche Posay and/or a spring water.

20 The physiologically acceptable medium may contain, besides water, one or more solvents chosen from lower alcohols containing from 1 to 8 carbon atoms, such as ethanol; polyols such as glycerol; glycols, for instance butylene glycol, isoprene glycol, 25 propylene glycol and polyethylene glycols such as PEG-8; sorbitol; sugars such as glucose, fructose, maltose, lactose and sucrose; and mixtures thereof. The amount of solvent(s) may range from 0.5 to 30% by weight and preferably from 5 to 20% by weight 30 relative to the total weight of the composition.

The oily phase present in the emulsions and optionally present in the foaming compositions may consist of any fatty substance used in cosmetics.

The oily phase preferably comprises at least one oil.

As oils which can be used in the composition of the 5 invention, mention may be made for example of:

- hydrocarbon-based oils of animal origin, such as perhydrosqualene;
- hydrocarbon-based plant-origin oils, such as liquid triglycerides of fatty acids of 4 to 10 10 carbon atoms, such as heptanoic or octanoic acid triglycerides or alternatively, for example, sunflower oil, corn oil, soybean oil, marrow oil, grapeseed oil, sesame oil, hazelnut oil, apricot oil, macadamia oil, arara oil, castor oil, avocado 15 oil, caprylic/capric acid triglycerides such as those sold by the company Stearineries Dubois or those sold under the names Miglyol 810, 812 and 818 by the company Dynamit Nobel, jojoba oil or karite butter;
- 20 - synthetic esters and ethers in particular of fatty acids, such as the oils of formulae  $R^1COOR^2$  and  $R^1OR^2$  in which  $R^1$  represents a fatty acid residue containing from 8 to 29 carbon atoms and  $R^2$  represents a branched or unbranched hydrocarbon 25 chain containing from 3 to 30 carbon atoms, such as, for example, purcellin oil, isononyl isononanoate, isopropyl myristate, 2-ethylhexyl palmitate, 2-octyldodecyl stearate, 2-octyldodecyl erucate or isostearyl isostearate; hydroxylated 30 esters such as isostearyl lactate, octyl hydroxystearate, octyldodecyl hydroxystearate, diisostearyl malate, triisocetyl citrate, and fatty alcohol heptanoates, octanoates and decanoates; polyol esters such as propylene glycol dioctanoate, 35 neopentyl glycol diheptanoate and diethylene glycol

diisononanoate; and pentaerythritol esters such as pentaerythrityl tetraisostearate;

- linear or branched hydrocarbons of mineral or synthetic origin, such as volatile or non-volatile liquid paraffins and derivatives thereof, petroleum jelly, polydecenes or hydrogenated polyisobutene such as Parleam oil;

- natural or synthetic essential oils such as, for example, eucalyptus oil, hybrid lavender oil, lavender oil, vetiver oil, Litsea cubeba oil, lemon oil, sandalwood oil, rosemary oil, camomile oil, savory oil, nutmeg oil, cinnamon oil, hyssop oil, caraway oil, orange oil, geraniol oil, cade oil and bergamot oil;

- fatty alcohols containing from 8 to 26 carbon atoms, such as cetyl alcohol, stearyl alcohol, and the mixture thereof (cetylstearyl alcohol), octyldodecanol, 2-butyloctanol, 2-hexyldecanol, 2-undecylpentadecanol, oleyl alcohol or linoleyl alcohol;

- partially hydrocarbon-based and/or silicone-based fluoro oils such as those described in document JP-A-2-295 912;

- silicone oils such as volatile or non-volatile polydimethylsiloxanes (PDMSSs) containing a linear or cyclic silicone chain, which are liquid or pasty at room temperature, in particular cyclo-polydimethylsiloxanes (cyclomethicones) such as cyclohexasiloxane; polydimethylsiloxanes comprising alkyl, alkoxy or phenyl groups, pendant or at the end of a silicone chain, these groups containing from 2 to 24 carbon atoms; phenylsilicones such as phenyl trimethicones, phenyl dimethicones, phenyltrimethylsiloxydiphenylsiloxanes, diphenyl dimethicones, diphenylmethyldiphenyltrisiloxanes,

2-phenylethyl trimethylsiloxy silicates and polymethylphenylsiloxy siloxanes;  
- mixtures thereof.

5 The term "hydrocarbon-based oil" in the list of abovementioned oils embraces any oil comprising predominantly carbon and hydrogen atoms, and optionally ester, ether, fluoro, carboxylic acid and/or alcohol groups.

10 The other fatty substances which may be present in the oily phase are, for example, fatty acids containing from 8 to 30 carbon atoms, for instance stearic acid, lauric acid, palmitic acid and oleic acid; waxes, for example lanolin, beeswax, carnauba wax, candelilla wax, paraffin wax, lignite wax or microcrystalline waxes, ceresine or ozokerite, synthetic waxes, for instance polyethylene waxes and Fischer-Tropsch waxes; gums such as silicone 15 gums (dimethiconol); silicone resins such as trifluoromethyl-C1-4-alkyldimethicone and trifluoropropyldimethicone; and silicone elastomers, for instance the products sold under the names "KSG" by the company Shin-Etsu, under the 20 names "Trefil", "BY29" or "EPSX" by the company Dow Corning or under the names "Gransil" by the company 25 Grant Industries.

These fatty substances may be chosen in a varied 30 manner by a person skilled in the art in order to prepare a composition having the desired properties, for example consistency or texture properties.

When it is present, the amount of oily phase may range, for example, from 0.01% to 50% by weight and preferably from 0.1% to 30% by weight relative to the total weight of the composition.

5

The emulsions and foaming compositions of the invention may also contain adjuvants commonly used in cosmetics and dermatology, such as mineral or organic fillers, hydrophilic or lipophilic active agents, preserving agents, gelling agents, plasticizers, antioxidants, fragrances, odour absorbers, UV screening agents, sequestering agents (EDTA), acidic or basic pH regulators or buffers, and dyestuffs (pigments or colorants or nacres). In the case of emulsions, these adjuvants, depending on their nature, may be introduced into the oily phase, into the aqueous phase and/or into lipid vesicles. The amounts of these various additives are those conventionally used in the fields under consideration, for example, from 0.01 to 20% of the total weight of the composition. Needless to say, a person skilled in the art will take care to select the optional compound(s) to be added to the foaming compositions and emulsions according to the invention such that the advantageous properties intrinsically associated with these compositions are not, or are not substantially, adversely affected by the envisaged addition.

30

The term "fillers" should be understood as meaning colourless or white, mineral or synthetic, lamellar or non-lamellar particles intended to give body or rigidity to the composition and/or softness, a matt effect and uniformity to make-up. Fillers that may especially be mentioned are talc, mica, silica,

35

boron nitride, bismuth oxychloride, kaolin, Nylon  
5 powders such as Nylon-12 (Orgasol sold by the  
company Atochem), polyethylene powders, Teflon  
(tetrafluoroethylene polymer powders), polyurethane  
10 powders, polystyrene powders, polyester powders,  
optionally modified starch, copolymer microspheres,  
such as those sold under the name Expancel by the  
company Nobel Industrie, microsponges, for instance  
15 Polytrap sold by the company Dow Corning, silicone  
resin microbeads such as those sold by the company  
Toshiba under the name Tospearl, precipitated  
calcium carbonate, magnesium carbonate, magnesium  
hydrocarbonate, hydroxyapatite, hollow silica  
20 microspheres (Silica Beads from the company  
Maprecos), glass or ceramic microcapsules, metal  
soaps derived from organic carboxylic acids  
containing from 8 to 22 carbon atoms and preferably  
from 12 to 18 carbon atoms, for example zinc,  
magnesium or lithium stearate, zinc laurate or  
25 magnesium myristate, and mixtures thereof.

The term "pigments" should be understood as meaning  
white or coloured, mineral or organic particles,  
insoluble in the medium, that are intended to  
25 colour and/or opacify the composition. They may be  
white or coloured, mineral and/or organic, and of  
standard or nanometric size. Among the mineral  
pigments and nanopigments that may be mentioned are  
30 titanium dioxide, zirconium dioxide or cerium  
dioxide, and also zinc oxide, iron oxide or  
chromium oxide, nanotitaniums (titanium dioxide  
nanopigments), nanozincs (zinc oxide nanopigments)  
35 and ferric blue. Among the organic pigments that  
may be mentioned are carbon black and lakes, for  
instance calcium, barium, aluminium or zirconium

salts, of acidic dyes such as halo acid dyes, azo dyes or anthraquinone dyes.

5 The term "nacres" should be understood as meaning iridescent particles that reflect light. Among the nacres that may be envisaged, mention may be made of natural mother-of-pearl, mica coated with titanium oxide, with iron oxide, with natural pigment or with bismuth oxychloride, and also 10 coloured titanium mica.

15 In the case of the emulsions, a gelling agent may in particular be added thereto so as to adjust the texture of the emulsion and to gain access to a wide range of textures from a milk to a cream.

15 The gelling agents that may be used may be hydrophilic gelling agents. Examples of hydrophilic 20 gelling agents that may be mentioned in particular are carboxyvinyl polymers (carbomer), acrylic copolymers such as acrylate/alkylacrylate copolymers, polyacrylamides, polysaccharides, natural gums and clays.

25 The foaming compositions and emulsions of the invention may especially be in the form of a cosmetic, make-up, cleansing or care composition, which may be applied to the skin, including the scalp, the nails, the hair, the eyelashes, the 30 eyebrows, the eyes, mucous membranes and semi-mucous membranes, and any other area of body or facial skin.

As a product for cleansing and/or removing make-up from the skin (of the body or the face), the

foaming compositions according to the invention may be used in two ways:

- 5     • the first use consists in spreading the gel in the hands, applying it to the face or the body and then massaging it in the presence of water to develop the foam directly on the face or the body,
- 10    • the other possible use of this type of product consists in developing the foam in the palms of the hands before applying it to the face or the body.
- 15    If the composition is sufficiently fluid, it may be packaged in a self-foaming aerosol or air spray bottle. The product is then delivered in the form of a foam which is applied directly to the skin or the hair.

20

In all cases, the foam is then rinsed off.

Another subject of the invention consists of a cosmetic process for cleansing and/or removing make-up from the skin, the scalp and/or the hair, 25 characterized in that the composition of the invention is applied to the skin, to the scalp and/or to the hair, in the presence of water, and the foam formed and the soiling residues are 30 removed by rinsing with water.

The emulsions according to the invention may be used in many cosmetic or dermatological applications, especially for treating, caring for 35 and/or making up facial skin and/or body skin,

mucous membranes (lips), the scalp and/or keratin fibres (hair or eyelashes), and/or to protect the skin against UV rays.

5 Thus, a subject of the present invention is the cosmetic use of the cosmetic emulsion as defined above, for treating, caring for, protecting and/or making up facial skin and/or body skin, mucous membranes, the scalp and/or keratin fibres.

10 Other characteristics and advantages of the invention will emerge more clearly on reading the description which follows, given by way of non-limiting illustration.

15 **Detailed description of embodiments**

20 The examples that follow illustrate the use of polymers comprising water-soluble units and units with an LCST to prepare foaming compositions and emulsions.

25 The polymers used in these examples consist of a polyacrylic acid (PAA) backbone bearing side chains or grafts consisting of units with an LCST. They are characterized by the molar mass of the water-soluble backbone (polyacrylic acid), the chemical nature of the chains with an LCST, their proportion by mass in the polymer and their molar mass.

30 The characteristics of the polymers used are given in Table 1.

Table 1

	Water-soluble backbone	Grafts (units with an LCST)	Proportion: units with an LCST in the final polymer (by weight)	Degree of grafting (mol%)
Polymer 1	Polyacrylic acid; MW=450 000	(EO) <sub>6</sub> (PO) <sub>39</sub> random Jeffamine M-2005; MW=2600	51%	3.9%
Polymer 2	Polyacrylic acid; MW=550 000	Poly-N-isopropylacrylamide (pNIPAM) MW=10 000	49%	0.9%
Polymer 3	Polyacrylic acid; MW=750 000	(EO) <sub>6</sub> (PO) <sub>39</sub> random Jeffamine M-2005; MW=2600	45%	3.1%

These polymers are prepared in the following manner.

#### Preparation of polymer 1

3 grams of polyacrylic acid with an average molar mass of 450 000 g/mol (Aldrich) are dissolved in 220 ml of N-methylpyrrolidone in a 500 ml reactor equipped with a condenser, with stirring at 60°C for 12 hours.

4.181 grams of monoamino random  $(EO)_6(PO)_{39}$  copolymer with a molar mass of 2600 g/mol having a cloud point, at a concentration of 1% by weight in water, of 16°C (Jeffamine M-2005 from Huntsman) are 5 dissolved in 50 ml of N-methylpyrrolidone with stirring, at 20°C, for 15 minutes. The solution obtained is added dropwise to the reaction medium containing the polyacrylic acid, with vigorous stirring at 60°C.

10

2.158 grams of dicyclohexylcarbodiimide are dissolved in 30 ml of N-methylpyrrolidone with stirring at 20°C for 15 minutes. The solution obtained is added dropwise to the reaction medium 15 containing the polyacrylic acid and the monoamino random  $(EO)_6(PO)_{39}$  copolymer, with vigorous stirring at 60°C. The final mixture is stirred for 12 hours at 60°C.

20 The mixture is cooled to 20°C and is then placed in a refrigerator at 4°C for 24 hours. The crystals of dicyclohexylurea formed are removed by filtration of the reaction medium.

25 The polymer is then neutralized with 19 g of 35% sodium hydroxide (4-fold excess relative to the number of moles of acrylic acid), leading to its precipitation. After standing for 12 hours, the reaction medium is filtered so as to recover the 30 precipitated polymer. This polymer is dried under vacuum at 35°C for 24 hours.

35 13.55 grams of solid are recovered and are dissolved in 2 litres of deionized water. This solution is ultrafiltered using a Millipore

ultrafiltration system containing a membrane with a cutoff threshold set at 10 000 daltons. The solution thus purified is freeze-dried so as to collect the polymer in solid form.

5

7.05 grams of polyacrylic acid (450 000 g/mol) grafted with 3.9% (on a molar basis) of monoamino random (EO)<sub>6</sub>(PO)<sub>39</sub> copolymer are obtained.

10 The proportion by mass of the units with an LCST in the final polymer is 51%.

The polymer thus obtained has a solubility in water, at 20°C, of at least 10 g/l.

15

#### Preparation of polymer 2

20 Polymer 2, which comprises poly-N-isopropylacrylamide (pNIPAM) grafts, is prepared by a 2-step process:

1) Synthesis of the pNIPAM oligomers bearing a reactive amino end group.

25 8 grams of N-isopropylacrylamide and 80 ml of dimethyl sulphoxide are introduced into a 250 ml three-necked round-bottomed flask equipped with a condenser and a nitrogen inlet. This mixture is heated with stirring to 29°C using a water bath and 30 nitrogen is bubbled through. After 45 minutes, 0.161 gram of aminoethanethiol hydrochloride predissolved in 4 ml of dimethyl sulphoxide is added to the reaction medium. 5 minutes later, 0.191 gram of potassium persulphate dissolved in 35 8 ml of dimethyl sulphoxide is added to the

reaction medium. This reaction medium is stirred under a nitrogen atmosphere for 3 hours at 29°C.

The poly-N-isopropylacrylamide (pNIPAM) oligomers synthesized are isolated by precipitation from the reaction medium in a mixture of acetone (40% by volume) and hexane (60%).

2) Grafting of the pNIPAM oligomers onto  
10 polyacrylic acid

3 grams of polyacrylic acid with a molar mass of 550 000 g/mol are dissolved in 100 ml of 1-methyl-2-pyrrolidone in a 250 ml three-necked round-bottomed flask, with stirring at 60°C for 12 hours. 15 3.757 grams of pNIPAM oligomers predissolved in 25 ml of 1-methyl-2-pyrrolidone are introduced dropwise into the reaction medium with stirring. 15 minutes later, 0.776 gram of 20 dicyclohexylcarbodiimide predissolved in 25 ml of 1-methyl-2-pyrrolidone is introduced dropwise into the reaction medium with vigorous stirring. The reaction medium is maintained at 60°C for 12 hours with stirring.

25 The reaction medium is then cooled to 20°C and then placed in a refrigerator at 4°C for 24 hours. The dicyclohexylurea crystals formed are then removed by filtration. The polymer is then neutralized 30 using 19 g of 35% sodium hydroxide (4-fold excess relative to the number of moles of acrylic acid), leading to its precipitation. After standing for 12 hours, the reaction medium is filtered so as to recover the precipitated polymer. This polymer is 35 dried under vacuum at 35°C for 24 hours.

10.2 grams of solid are recovered and are dissolved in 2 litres of deionized water. This solution is ultrafiltered using a Millipore ultrafiltration system containing a membrane with a cutoff threshold set at 10 000 daltons. The solution thus purified is freeze-dried so as to collect the polymer in solid form.

5 10 4.8 grams of polyacrylic acid (550 000 g/mol) grafted with 0.9% (on a molar basis) of poly-N-isopropylacrylamide are obtained.

15 The proportion by mass of the units with an LCST in the final polymer is 49%.

### Preparation of polymer 3

1.51 grams of polyacrylic acid with an average 20 molar mass of 750 000 g/mol (Aldrich) are dissolved in 350 ml of deionized water in a 1 litre reactor equipped with a condenser, with stirring at 20°C for 12 hours. The pH of the reaction medium is then adjusted to 8 with a 1M sodium hydroxide solution.

25 1.60 grams of monoamino random (EO)<sub>6</sub>(PO)<sub>39</sub> copolymer (Jeffamine M-2005 from Huntsman) are dissolved in 100 ml of deionized water with stirring at 5°C for 30 minutes. The solution obtained is added dropwise to the reaction medium with vigorous stirring.

30 1.84 grams of 1-(3-dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide hydrochloride are dissolved in 50 ml of deionized water with stirring at 20°C for 15 minutes. The solution obtained is added dropwise, with vigorous stirring, to the above 35

reaction medium, which is then heated at 60°C for 6 hours.

5 The reaction medium is cooled to 20°C and then concentrated and precipitated from acetone. The polymer in solid form is recovered by filtration and washed with an excess of acetone. The powder is ground and dried under vacuum at 35°C.

10 3.33 g of polyacrylic acid (750 000 g/mol) grafted with 3.1% (on a molar basis) of monoamino random (EO)<sub>6</sub>(PO)<sub>39</sub> copolymer are obtained (94% yield).

15 The demixing temperatures of the units with an LCST of the polymers, that is to say of the Jeffamine units and of the pNIPAM units, are determined.

20 These demixing temperatures are determined by visible UV spectroscopy by measuring, at a wavelength equal to 500 nm, the transmittance of aqueous solutions of these units as a function of temperature; the demixing temperature is identified at the temperature beyond which the transmittance becomes 10% less than its value at 10°C. The 25 results obtained for various concentrations by mass are collated in Table 2 below:

Table 2

Concentration by mass in aqueous solution (%)	Random (EO) <sub>6</sub> (PO) <sub>39</sub> Jeffamine M-2005; MW=2600	Poly-N-isopropyl-acrylamide pNIPAM MW=10 000
0.025	37°C	37°C
0.05	36°C	36°C
0.15	/	32°C
1	16°C	32°C

In the above examples, the viscosity measurements  
 5 were performed using a Haake RS150 rheometer equipped with a cone/plate geometry (35 mm, 2°) and a thermostatic bath so as to maintain the temperature between 5 and 80°C. The measurements were carried out in the flow mode, at an imposed  
 10 shear rate equal to 10 s<sup>-1</sup>, by varying the temperature from 20 to 40°C at a rate of 0.5°C/min.

**Example 1:** Surface activity of polymers 1 and 2 comprising a water-soluble backbone and grafts  
 15 consisting of units with an LCST

The surface tensions ( $\sigma$ ) were measured using a ring tensiometer (tensiometer K12 from Krüss), equipped with a thermostatic bath for maintaining the temperature between 5°C and 80°C. The polymer solutions were prepared by simple dissolution with stirring of the appropriate amount of polymer in powder form in water, at room temperature, to obtain a polymer concentration of 0.05 or 0.1% by  
 25 mass.

The measurements were performed at two temperatures:

5 - 15°C, value below the mixing temperature of the grafts with an LCST (polymers 1 and 2) at concentrations of 0.05 and 0.1%,

10 - 38°C, value above the demixing temperature of the grafts with an LCST (polymers 1 and 2) at these concentrations.

The results are given in Table 3.

Table 3

15

	Water	Polymer 1	Polymer 2	PAA backbone	Grafts of polymer 1	Grafts of polymer 2
$\sigma$ (water) mN/m at 15°C	73.5	/	/	/	/	/
$\sigma$ (water) mN/m at 38°C	69.5	/	/	/	/	/
$\sigma$ (0.05%) mN/m at 15°C	/	45	44	55	41	35
$\sigma$ (0.05%) mN/m at 38°C	/	36	38	51	Not measurable since insoluble	Not measurable since insoluble
$\sigma$ (0.1%) mN/m at 15°C	/	45	42	/	/	/
$\sigma$ (0.1%) mN/m at 38°C	/	35	36	/	/	/

The concentrations are given as percentages by mass.

- 5 The results of Table 3 show that a significant reduction in the surface tension of water is obtained with polymers 1 and 2, this reduction being even greater above the demixing temperature.

**Example 2:** Foaming formula composed of polymer 3 at a concentration of 0.3% by mass, T = 25 °C

5 The foam is prepared from an aqueous solution of polymer 3 at 0.3% by mass (5 grams of solution in 10 ml pill bottles) subjected to stirring using a Diax 600 machine (Heidolph) for 5 minutes at 8000 rpm, and then for 1 minute at 13 500 rpm. The shaft used has an outside diameter of 10 mm  
10 (reference 10F).

15 For comparative purposes, foams are prepared in the same manner but using only a) the water-soluble backbone of polymer 3 in water, at a concentration of 0.15% by mass, and b) grafts with an LCST in water at a concentration of 0.15% by mass.

20 A change in the macroscopic appearance of the foams thus obtained is monitored over time; the foaming power is proportionately greater the greater the height of foam in the container.

25 In the case of polymer 3 at a concentration of 0.3% by mass, a substantial foam which is virtually unchanged after 1 hour is obtained; it destabilizes slightly after 3 days.

30 In the case of the water-soluble backbone of polymer 3, at a concentration of 0.15% by mass, the production of foam is very low, the foam destabilizes after 30 minutes and disappears completely after 3 days. In the case of the grafts of polymer 3 at a concentration of 0.15% by mass, a foam that disappears completely after 15 minutes is  
35 obtained.

Thus, polymer 3 has foaming properties superior to those of the water-soluble backbone and to those of the grafts with an LCST. Since the aqueous 5 solutions of polymer 3 (at 0.3%) and of PAA backbone (at 0.15%) have the same viscosity ( $\approx$  0.5 Pa.s for a shear rate of  $10\text{ s}^{-1}$ ), the improved stability of the foam obtained with polymer 3 compared with that containing the water-soluble 10 backbone is not due to a thickening effect.

**Example 3:** Foam formula composed of polymer 2 at a concentration of 0.1% by mass,  $T = 15^\circ\text{C}$  and  $38^\circ\text{C}$

15 Foams are prepared using an aqueous solution of polymer 2 at 0.1% by mass (5 grams of solution in 10 ml pill bottles) subjected to stirring using a Diax 600 machine (Heidolph) for 5 minutes at 8000 rpm, and then for 1 minute at 13 500 rpm. The shaft 20 used has an outside diameter of 10 mm (reference 10F).

Foams are prepared in the same way using an aqueous 25 solution comprising 0.15% by mass of the water-soluble backbone of polymer 2 and of an aqueous solution of grafts with an LCST of polymer 2, at a concentration of 0.15% by mass.

The change in the macroscopic appearance of the 30 foams thus obtained is monitored over time, at a temperature of  $15^\circ\text{C}$  and of  $38^\circ\text{C}$ , in the case of polymer 2 and at a temperature of  $25^\circ\text{C}$  in the case of the water-soluble backbone and of the grafts with an LCST.

In the case of polymer 2, a substantial foam is obtained at 15°C, but the foam height decreases after 30 minutes (50% less foam) and it disappears after 2 hours. At 38°C, a substantial foam is also 5 obtained, which persists 2 hours later (40% foam remains) and which is still partially present after 22 hours (25% foam still remains).

10 In the case of the water-soluble backbone of polymer 2, a very low foam height is obtained at 25°C and the foam disappears after 5 minutes. In the case of the grafts with an LCST, a substantial foam is obtained at 25°C, which destabilizes 15 instantaneously (80% foam and 20% liquid) and then substantially after 30 minutes (only 15% foam remains), until it disappears after 2 hours.

20 Thus, polymer 2 has foaming properties that are superior to those of the water-soluble backbone and of the grafts with an LCST. This foaming power is observed over a wide range of temperatures and is improved when the temperature becomes higher than the demixing temperature of the chains with an LCST, which is 36°C, at a concentration of 0.15% by 25 mass. This improvement in the foaming power of polymer 2 from 15°C to 38°C is not associated with a heat-induced gelling effect since the viscosities of polymer 2 in aqueous solution at 0.1% are as follows:

30

- viscosity at 15°C (10 s<sup>-1</sup>): 0.007 Pa.s;
- viscosity at 38°C (10 s<sup>-1</sup>): 0.005 Pa.s.

**Example 4:** Water/oil interface activity of polymers 1 and 2 comprising a water-soluble backbone and grafts with an LCST

5 The interface tensions ( $\sigma$ ) are measured using a drop profile tensiometer (Tensiometer G10 from Krüss), equipped with a thermostatic bath for maintaining the temperature between 5°C and 80°C. The polymer solutions were prepared by simple

10 dissolution with stirring of the appropriate amount of polymer in powder form in water, at room temperature to obtain polymer concentrations of 0.05% or 0.1% by mass. The measurements were performed at a water/Parleam oil interface, at two

15 temperatures:

- 15°C, value below the demixing temperature of the grafts with an LCST (polymers 1 and 2),
- 20 - 38°C, value above the demixing temperature of the grafts with an LCST (polymers 1 and 2).

The results are given in Table 4.

Table 4

	Water	Polymer 1	Polymer 2	PAA back- bone	Grafts of poly- mer 1	Grafts of poly- mer 2
$\sigma$ (water) mN/m at 15°C	40	/	/	/	/	/
$\sigma$ (water) mN/m at 38°C	39	/	/	/	/	/
$\sigma$ (0.05%) mN/m at 15°C	/	/	/	39	9	8
$\sigma$ (0.05%) mN/m at 38°C	/	/	/	38	Not measur- able since insol- uble	Not measur- able since insol- uble
$\sigma$ (0.1%) mN/m at 15°C	/	15	18	/	/	/
$\sigma$ (0.1%) mN/m at 38°C	/	10	15	/	/	/

5

The concentrations are given as percentages by mass  
in the aqueous phase.

10 The results of Table 4 show that the water  
interface tension in the presence of polymers 1 and  
2 is decreased by 25 or 22 mM/m at 15°C and by 29  
to 24 mM/m at 38°C in the case of solutions of  
polymers 1 and 2 at 0.1% by mass.

**Example 5:** Emulsion containing polymer 3 at a concentration of 0.3% by mass in the aqueous phase, T = 25°C

5 The emulsion is prepared using an aqueous solution of polymer 3 at 0.3% by mass (4.8 g) and of Parleam oil (1.2 g), and the mixture is subjected to stirring using a Diax 600 machine (Heidolph) for 5 minutes at 8000 rpm, and then for 1 minute at 10 13 500 rpm. The shaft used has an outside diameter of 10 mm (reference F10). The emulsification is performed in pill bottles with a volume of 10 ml. The fraction by mass of Parleam oil was set at 20%.

15 Emulsions are prepared in the same way using an aqueous solution of the water-soluble backbone of polymer 3 at a concentration of 0.15% by mass, and an aqueous solution of the grafts with an LCST of polymer 3 at a concentration of 0.15% by mass.

20 The change in the macroscopic appearance of the emulsions is monitored over time; the emulsifying power is proportionately greater the greater the height of the emulsified phase.

25 In the case of polymer 3 at 0.3% by mass, at 25°C, the whole composition is emulsified and remains stable for 64 days. In the case of the water-soluble backbone of polymer 3 at 0.15% by mass, a 30 good emulsion height is obtained, but it decreases after 64 days.

In the case of the grafts with an LCST of polymer 3, a lower emulsion height is obtained, and the 35 emulsion disappears after 52 hours.

Thus, polymer 3 has emulsifying properties that are superior to those of the water-soluble backbone and of the grafts with an LCST. Since the aqueous 5 solutions of polymer 3 (at 0.3%) and of PAA backbone (at 0.15%) have the same viscosity ( $\approx$  0.5 Pa.s for a shear rate of  $10\text{ s}^{-1}$ ), the improved stability of the emulsion obtained with polymer 3 compared with that containing the water-soluble 10 backbone is not due to a thickening effect.

**Example 6:** Emulsions containing polymer 2, at a concentration in the aqueous phase of 0.3% (by mass),  $T = 15^\circ\text{C}$  and  $38^\circ\text{C}$

15

The emulsions are prepared from an aqueous solution of polymer 3 at 0.3% by mass (4.8 g) and of Parleam oil (1.2 g); the mixture is subjected to stirring using a Diax 600 machine (Heidolph) for 5 minutes 20 at 8000 rpm, and then for 1 minute at 13 500 rpm. The shaft used has an outside diameter of 10 mm (reference 10F). The emulsification is performed in pill bottles with a volume of 10 ml. The mass fraction of Parleam oil was set at 20%.

25

The change in the macroscopic appearance of the emulsions is monitored over time; the emulsifying power is proportionately greater the greater the height of emulsified phase.

30

At  $15^\circ\text{C}$ , the whole volume is initially emulsified for polymer 2 and half the height of the emulsified phase disappears after 63 days.

At 38°C, the emulsion obtained with polymer 2 is also very substantial, and it remains stable for 63 days.

5 Thus, polymer 2 has emulsifying properties over a wide range of temperatures and its emulsifying power is improved when the temperature becomes higher than the demixing temperature of the chains with an LCST (32°C for a concentration of 0.3%).

10 This improvement is not associated with a heat-induced gelling effect since the viscosities of polymer 2 in aqueous solution at 3% are as follows:

- viscosity at 15°C (10 s<sup>-1</sup>): 0.12 Pa.s;
- viscosity at 38°C (10 s<sup>-1</sup>): 0.12 Pa.s.

15

Examples of cosmetic compositions in emulsion or foam form are described below.

**Example 7:** Fluid foaming composition

Glycerol	5 % by weight
Polymer 3	0.3 % by weight
Preserving agent	0.4 % by weight
Sodium ethylenediaminetetraacetate	0.2 % by weight
Demineralized water	94.1 % by weight

20

This foaming composition is obtained by dissolving polymer 3 in powder form in demineralized water with stirring at room temperature for 3 hours; the other constituents are then introduced into this solution and stirring is continued for 30 minutes.

25 The formula obtained is a fluid foaming composition that can be used from 5°C to 60°C.

30

**Example 8:** Body milk

This milk contains an oily phase and an aqueous phase having the following compositions:

5

Oily phase

Parleam oil	9 % by weight of the milk
Cyclodimethylsiloxane	6 % by weight of the milk

Aqueous phase

Polymer 3	0.3 % by weight of the milk
Preserving agent	0.2 % by weight of the milk
Demineralized water	84.5 % by weight of the milk

The aqueous phase is obtained by dissolving polymer 3 in powder form and the preserving agent in demineralized water with stirring for 3 hours. The 10 oil phase is then introduced slowly into the aqueous phase with stirring using a Moritz blender at a speed of 4000 rpm for 20 minutes.

15 The formula obtained is an emulsion with a beautiful, fluid and aqueous texture.

## REFERENCES

5 [1] D. Hourdet et al., *Polymer*, 1994, Vol. 35,  
No. 12, pages 2624-2630;

5 [2] F. L'Alloret et al., *Coll. Polym. Sci.*,  
1995, Vol. 273, No. 12, pages 1163-1173;

10 [3] F. L'Alloret, *Revue de l'Institut Français  
du Pétrole* [Review of the French Petroleum  
Institute], 1997, Vol. 52, No. 2, pages  
117-128;

10 [4] EP-A-0 583 814;

[5] EP-A-0 629 649;

[6] WO-A-95/24430;

[7] US-A-5 939 485,

15 [8] WO-A-97/00275,

[9] WO-A-98/48768,

[10] WO-A-00/35961

[11] EP-A-566 438

[12] FR-A-2 739 556

**CLAIMS**

1. Use of a polymer comprising water-soluble units and units with an LCST, the units with an LCST having in water a demixing temperature of from 5 to 40°C at a concentration of 1% by mass in water, to lower the surface tension or the interface tension of water.  
5
- 10 2. Use according to Claim 1, in which the lowering of the surface tension or of the interface tension of water is of at least 15 mN/m for a concentration of polymer in water of 0.1% by mass in the temperature range from 5 to 80°C.  
15
- 20 3. Use according to Claim 1, in which the lowering of the surface tension or of the interface tension of water is of at least 20 mN/m for a concentration of polymer in water of 0.1% by mass when the temperature is higher than the demixing temperature of the units with an LCST at this concentration.
- 25 4. Use of a polymer comprising water-soluble units and units with an LCST, the units with an LCST having in water a demixing temperature of from 5 to 40°C at a concentration of 1% by mass in water, to manufacture a foam.  
30
- 35 5. Use of a polymer comprising water-soluble units and units with an LCST, the units with an LCST having in water a demixing temperature of from 5 to 40°C at a concentration of 1% by mass in water, to manufacture a foam, also

comprising a foaming surfactant at a concentration of less than or equal to 5% by mass.

5 6. Use of a polymer comprising water-soluble units and units with an LCST, the units with an LCST having in water a demixing temperature of from 5 to 40°C at a concentration of 1% by mass in water, to manufacture an emulsion free of additional emulsifying surfactant or containing an additional emulsifying surfactant at a concentration of less than or equal to 1% by mass.

10 15 7. Foaming composition comprising an aqueous phase containing a polymer comprising water-soluble units and units with an LCST, the units with an LCST having in water a demixing temperature of from 5 to 40°C at a concentration of 1% by mass in water.

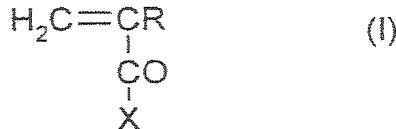
20 25 8. Foaming composition according to Claim 7, in which the polymer is in the form of a block polymer comprising water-soluble units alternating with units with an LCST, or in the form of a grafted polymer whose backbone is formed from water-soluble units and which bears grafts consisting of units with an LCST, this structure possibly being partially crosslinked, or alternatively in the form of a grafted polymer whose backbone is formed from units with an LCST and which bears grafts consisting of water-soluble units, this structure possibly being partially crosslinked.

30 35

9. Foaming composition according to either of  
 Claims 7 and 8, in which the water-soluble  
 units are obtained by free-radical  
 5 polymerization of at least one monomer chosen  
 from:

- (meth)acrylic acid;
- vinyl monomers of formula (I) below:

10



in which:

- R is chosen from H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> or -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, and
- X is chosen from:
  - alkyl oxides of -OR' type in which R' is a linear or branched, saturated or unsaturated hydrocarbon radical containing from 1 to 6 carbon atoms, optionally substituted with at least one halogen atom (iodine, bromine, chlorine or fluorine); a sulphonic (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), sulphate (-SO<sub>4</sub><sup>-</sup>), phosphate (-PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>); hydroxyl (-OH); primary amine (-NH<sub>2</sub>); secondary amine (-NHR<sub>1</sub>), tertiary amine (-NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>) or quaternary amine (-N<sup>+</sup>R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>) group with R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> being, independently of each other, a linear or branched, saturated or unsaturated hydrocarbon radical containing 1 to 6 carbon atoms, with the proviso that the sum of the carbon atoms of R' + R<sub>1</sub> + R<sub>2</sub> + R<sub>3</sub> does not exceed 7; and

-  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}_4$  and  $-\text{NR}_4\text{R}_5$  groups in which  $\text{R}_4$  and  $\text{R}_5$  are, independently of each other, linear or branched, saturated or unsaturated hydrocarbon radicals containing 1 to 6 carbon atoms, with the proviso that the total number of carbon atoms in  $\text{R}_4 + \text{R}_5$  does not exceed 7, the said  $\text{R}_4$  and  $\text{R}_5$  optionally being substituted with a halogen atom (iodine, bromine, chlorine or fluorine); a hydroxyl ( $-\text{OH}$ ); sulphonic ( $-\text{SO}_3^-$ ), sulphate ( $-\text{SO}_4^-$ ); phosphate ( $-\text{PO}_4\text{H}_2$ ); primary amine ( $-\text{NH}_2$ ); secondary amine ( $-\text{NHR}_1$ ), tertiary amine ( $-\text{NR}_1\text{R}_2$ ) and/or quaternary amine ( $-\text{N}^+\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$ ) group with  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  and  $\text{R}_3$  being, independently of each other, a linear or branched, saturated or unsaturated hydrocarbon radical containing 1 to 6 carbon atoms, with the proviso that the sum of the carbon atoms of  $\text{R}_4 + \text{R}_5 + \text{R}_1 + \text{R}_2 + \text{R}_3$  does not exceed 7;

- maleic anhydride;
- itaconic acid;
- vinyl alcohol of formula  $\text{CH}_2=\text{CHOH}$ ;
- vinyl acetate of formula  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$ ;
- N-vinyl lactams such as N-vinylpyrrolidone, N-vinylcaprolactam and N-butyrolactam;
- vinyl ethers of formula  $\text{CH}_2=\text{CHOR}_6$  in which  $\text{R}_6$  is a linear or branched, saturated or unsaturated hydrocarbon radical containing from 1 to 6 carbon atoms;
- water-soluble styrene derivatives, especially styrene sulphonate;
- dimethyldiallyl ammonium chloride; and

- vinylacetamide.

10. Foaming composition according to either of  
Claims 7 and 8, in which the water-soluble  
5 units consist totally or partially of one or  
more of the following components:

- water-soluble polyurethanes,
- xanthan gum,
- 10 - alginates and derivatives thereof such as  
propylene glycol alginate,
- cellulose derivatives and especially  
carboxymethylcellulose,
- 15 - hydroxypropylcellulose,  
hydroxyethylcellulose and quaternized  
hydroxyethylcellulose,
- galactomannans and derivatives thereof such  
as konjac gum, guar gum, hydroxypropylguar,  
hydroxypropylguar modified with sodium  
20 methylcarboxylate groups, and  
hydroxypropyltrimethylammonium guar  
chloride, and
- polyethyleneimine.

25 11. Foaming composition according to any one of  
Claims 7 to 10, in which the water-soluble  
units have a molar mass ranging from  
1000 g/mol to 5 000 000 g/mol when they  
constitute the water-soluble backbone of a  
30 grafted polymer, or a molar mass ranging from  
500 g/mol to 100 000 g/mol when they  
constitute one block of a multiblock polymer  
or when they constitute the grafts of a  
grafted polymer.

12. Foaming composition according to any one of Claims 7 to 11, in which the units with an LCST consist of one or more of the following polymers:

5

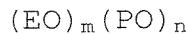
- polyethers such as polyethylene oxide (PEO), polypropylene oxide (PPO) and random copolymers of ethylene oxide (EO) and of propylene oxide (PO),
- 10 - polyvinyl methyl ethers,
- polymeric N-substituted acrylamide derivatives such as poly-N-isopropylacrylamide, poly-N-ethylacrylamide and copolymers of N-isopropylacrylamide or of N-ethylacrylamide and of a vinyl monomer corresponding to formula (I) given in Claim 9, or of a monomer chosen from maleic anhydride, itaconic acid, vinylpyrrolidone, styrene and its derivatives,
- 15 - dimethyldiallylammonium chloride, vinylacetamide, vinyl ethers and vinyl acetate derivatives; and
- polyvinylcaprolactam and copolymers of vinylcaprolactam and of a vinyl monomer corresponding to formula (I) given in Claim 9, or of a monomer chosen from maleic anhydride, itaconic acid, vinylpyrrolidone, styrene and its derivatives,
- 20 - dimethyldiallylammonium chloride,
- vinylacetamide, vinyl ethers and vinyl acetate derivatives.

30 13. Foaming composition according to any one of Claims 7 to 11, in which the units with an LCST consist of polypropylene oxides of

35

formula  $(PPO)_n$  with n being an integer from 10 to 50, or random copolymers of ethylene oxide (EO) and of propylene oxide (PO), represented by the formula:

5



in which m is an integer ranging from 1 to 40 and preferably from 2 to 20, and n is an integer ranging from 10 to 60 and preferably from 20 to 50.

14. Foaming composition according to Claim 13, in which the molar mass of the units with an LCST is from 500 to 5300 g/mol and preferably from 1500 to 4000 g/mol.
15. Foaming composition according to Claim 12, in which the units with an LCST consist of poly-N-isopropylamide or poly-N-ethylacrylamide or a copolymer of N-isopropylacrylamide or of N-ethylacrylamide and of a monomer corresponding to formula (I) given in Claim 9, or of a monomer chosen from maleic anhydride, itaconic acid, vinylpyrrolidone, styrene and its derivatives, dimethyldiallylammonium chloride, vinylacetamide, vinyl alcohol, vinyl acetate, vinyl ethers and vinyl acetate derivatives.
16. Foaming composition according to Claim 15, in which the molar mass of the units with an LCST is from 1000 g/mol to 500 000 g/mol and preferably from 2000 to 50 000 g/mol.

17. Foaming composition according to any one of Claims 7 to 11, in which the units with an LCST consist of a polyvinylcaprolactam or a copolymer of vinylcaprolactam and of a vinyl monomer corresponding to formula (I) given in Claim 9, or of a monomer chosen from maleic anhydride, itaconic acid, vinylpyrrolidone, styrene and its derivatives, dimethyldiallylammonium chloride, vinylacetamide, vinyl alcohol, vinyl acetate, vinyl ethers and vinyl acetate derivatives.

18. Foaming composition according to Claim 17, in which the molar mass of the units with an LCST is from 1000 to 500 000 g/mol and preferably from 2000 to 50 000 g/mol.

19. Foaming composition according to any one of Claims 7 to 18, in which the proportion by mass of the units with an LCST of the polymer is from 5 to 70%, preferably from 20 to 65% and better still from 30 to 60% relative to the polymer.

20. Foaming composition according to any one of Claims 7 to 19, in which the demixing temperature of the units with an LCST is from 5 to 40°C for a concentration of the units with an LCST in water of 1% by mass.

21. Foaming composition according to any one of Claims 7 to 20, in which the concentration by mass of polymer in the aqueous phase is less than or equal to 5% and preferably from 0.01% to 5%.

sum of the carbon atoms of  $R_4 + R_1 + R_2 + R_3$  does not exceed 7; and

5 -  $-NH_2$ ,  $-NHR_4$  and  $-NR'R_5$  groups in which  $R_4$  and  $R_5$  are, independently of each other, linear or branched, saturated or unsaturated hydrocarbon radicals containing 1 to 6 carbon atoms, with the proviso that the total number of carbon atoms in  $R_4 + R_5$  does not exceed 7, the said  $R_4$  and  $R_5$  optionally being substituted with a halogen atom (iodine, bromine, chlorine or fluorine); a hydroxyl ( $-OH$ ); sulphonic ( $-SO_3^-$ ), sulphate ( $-SO_4^-$ ); phosphate ( $-PO_4H_2$ );

10 primary amine ( $-NH_2$ ); secondary amine ( $-NHR_1$ ), tertiary amine ( $-NR_1R_2$ ) and/or quaternary amine ( $-N^+R_1R_2R_3$ ) group with  $R_1$ ,  $R_2$  and  $R_3$  being, independently of each other, a linear or branched, saturated or unsaturated hydrocarbon radical containing 1 to 6 carbon atoms, with the proviso that the sum of the carbon atoms of  $R_4 + R_5 + R_1 + R_2 + R_3$  does not exceed 7;

15

20

25 - maleic anhydride;

- itaconic acid;

- vinyl alcohol of formula  $CH_2=CHOH$ ;

- vinyl acetate of formula  $CH_2=CH-OCOCH_3$ ;

- N-vinyl lactams such as N-vinylpyrrolidone,

30 N-vinylcaprolactam and N-butyrolactam;

- vinyl ethers of formula  $CH_2=CHOR$  in which  $R_6$  is a linear or branched, saturated or unsaturated hydrocarbon radical containing from 1 to 6 carbon atoms;

- water-soluble styrene derivatives, especially styrene sulphonate;
- dimethyldiallylammonium chloride; and
- vinylacetamide.

5

27. Emulsion according to any one of Claims 23 to 25, in which the water-soluble units consist totally or partially of one or more of the following components:

10

- water-soluble polyurethanes,
- xanthan gum,
- alginates and derivatives thereof such as propylene glycol alginate,
- cellulose derivatives and especially carboxymethylcellulose, hydroxypropylcellulose, hydroxyethylcellulose and quaternized hydroxyethylcellulose,
- galactomannans and derivatives thereof such as konjac gum, guar gum, hydroxypropylguar, hydroxypropylguar modified with sodium methylcarboxylate groups, and hydroxypropyltrimethylammonium guar chloride, and
- polyethyleneimine.

20

25

30

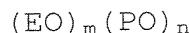
28. Emulsion according to any one of Claims 23 to 27, in which the water-soluble units have a molar mass ranging from 1000 g/mol to 5 000 000 g/mol when they constitute the water-soluble backbone of a grafted polymer, or a molar mass ranging from 500 g/mol to 100 000 g/mol when they constitute one block

of a multiblock polymer or when they constitute the grafts of a grafted polymer.

29. Emulsion according to any one of Claims 23 to 5 28, in which the units with an LCST consist of one or more of the following polymers:

- polyethers such as polyethylene oxide (PEO), polypropylene oxide (PPO) and random copolymers of ethylene oxide (EO) and of propylene oxide (PO),
- polyvinyl methyl ethers,
- polymeric N-substituted acrylamide derivatives such as poly-N-isopropylacrylamide, poly-N-ethylacrylamide and copolymers of N-isopropylacrylamide or of N-ethylacrylamide and of a vinyl monomer corresponding to formula (I) given in Claim 9, or of a monomer chosen from maleic anhydride, itaconic acid, vinylpyrrolidone, styrene and its derivatives, dimethyldiallylammonium chloride, vinylacetamide, vinyl ethers and vinyl acetate derivatives; and
- polyvinylcaprolactam and copolymers of vinylcaprolactam and of a vinyl monomer corresponding to formula (I) given in Claim 9, or of a monomer chosen from maleic anhydride, itaconic acid, vinylpyrrolidone, styrene and its derivatives, dimethyldiallylammonium chloride, vinylacetamide, vinyl ethers and vinyl acetate derivatives.

30. Emulsion according to any one of Claims 23 to 28, in which the units with an LCST consist of polypropylene oxide of formula  $(PPO)_n$  with n being an integer from 10 to 50, or random 5 copolymers of ethylene oxide (EO) and of propylene oxide (PO), represented by the formula:



10 in which m is an integer ranging from 1 to 40 and preferably from 2 to 20, and n is an integer ranging from 10 to 60 and preferably from 20 to 50.

15 31. Emulsion according to Claim 30, in which the molar mass of the units with an LCST is from 500 to 5300 g/mol and preferably from 1500 to 4000 g/mol.

20 32. Emulsion according to Claim 29, in which the units with an LCST consist of poly-N-isopropylacrylamide or poly-N-ethylacrylamide or a copolymer of N-isopropylamide or of N-25 ethylacrylamide and of a monomer corresponding to formula (I) given in Claim 9, or of a monomer chosen from maleic anhydride, itaconic acid, vinylpyrrolidone, styrene and its derivatives, dimethyldiallyl ammonium chloride, vinylacetamide, vinyl alcohol, vinyl acetate, vinyl ethers and vinyl acetate derivatives.

30 33. Emulsion according to Claim 32, in which the molar mass of the units with an LCST is from

1000 g/mol to 500 000 g/mol and preferably from 2000 to 50 000 g/mol.

34. Emulsion according to any one of Claims 23 to 5 28, in which the units with an LCST consist of a polyvinylcaprolactam or a copolymer of vinylcaprolactam and of a vinyl monomer corresponding to formula (I) given in Claim 9, or of a monomer chosen from maleic anhydride, 10 itaconic acid, vinylpyrrolidone, styrene and its derivatives, dimethyldiallylammonium chloride, vinylacetamide, vinyl alcohol, vinyl acetate, vinyl ethers and vinyl acetate derivatives.

15 35. Emulsion according to Claim 34, in which the molar mass of the units with an LCST is from 1000 to 500 000 g/mol and preferably from 2000 to 50 000 g/mol.

20 36. Emulsion according to any one of Claims 23 to 35, in which the proportion by mass of the units with an LCST of the polymer is from 5 to 70%, preferably from 20 to 65% and better still from 30 to 60% relative to the polymer.

25 37. Emulsion according to any one of Claims 23 to 36, in which the demixing temperature of the units with an LCST is from 5 to 40°C for a concentration of the units with an LCST in 30 water of 1% by mass.

38. Emulsion according to any one of Claims 23 to 37, in which the concentration by mass of

polymer in the aqueous phase is less than or equal to 5% and preferably from 0.01% to 5%.

39. Emulsion according to any one of Claims 23 to 5 38, in which the aqueous phase also comprises an emulsifying surfactant at a concentration not exceeding 1%.

10 40. Emulsion according to any one of Claims 23 to 39, also comprising a gelling agent.

15 41. Cosmetic use of the foaming composition according to any one of Claims 7 to 22, for cleansing and/or removing make-up from the skin, including the scalp, the nails, the hair, the eyelashes, the eyebrows, the eyes, mucous membranes and semi-mucous membranes, and any other area of body or facial skin.

20 42. Cosmetic use of a cosmetic emulsion according to any one of Claims 23 to 40, for treating, caring for, protecting and/or making up facial skin and/or body skin, mucous membranes (lips), the scalp and/or keratin fibres.

25 43. Cosmetic process for cleansing and/or removing make-up from the skin, the scalp and/or the hair, characterized in that the composition of the invention is applied to the skin, to the scalp and/or to the hair, in the presence of water, and the foam formed and the soiling residues are removed by rinsing with water.

### **ABSTRACT**

The invention relates to emulsions and foaming compositions containing a polymer comprising water-soluble units and units with an LCST, especially for cosmetic uses.

According to the invention, a polymer whose units with an LCST have in water a demixing temperature of from 5 to 40°C at a concentration of 1% by mass are used in these compositions, to lower the surface tension or interface tension of water and to promote the production of foam or emulsion.